Digitized by Google

Digitized by Google

Untersuchungen

über

Protein, Behenöl und amorphes Chinin

von

G. J. Mulder,
Professor an der Universität zu Utrecht.

Unter des Verfassers Mitwirkung übersetzt

von

Dr. A. Völcker.

Frankfurt a. M.
Verlag der S. Schmerber'schen Buchhandlung.
(Nachfolger Heinrich Keller.)
1847.

Digitized by Google

Chemische Untersuchungen,

herausgegeben

von

G. J. Mulder,
Professor an der Universität zu Utrecht.

Unter des Verfassers Mitwirkung übersetzt

von

Dr. A. Völcker.

Zweites Heft.

Frankfurt a. M.
Verlag der S. Schmerber'schen Buchhandlung.
(Nachfolger Heinrich Keller.)
1847.

Digitized by Google

Digitized by Google

QD
431
M8

Nachträgliche Bemerkung zu dem Aufsatze in der ersten Lieferung

Ein Wort über Protein

von

G. J. Mulder.

Ich hatte Liebig einen Abdruck des erwähnten Aufsatzes geschickt, damit er von dem, was ihn betrifft, Einsicht nehmen könnte.

Am 30. März l. J. empfing ich denselben aufgeschnitten von ihm zurück, mit der Entgegnung, „daß er das Holländische nicht lesen könne und er sich deßhalb erlaube, ihn mir zurückzuschicken."

Ich bemerke dieß hier, um jeder Mißdeutung, die später entstehen könnte, zu begegnen. Es ist bekannt, wie Liebig zu handeln gewohnt ist. Ich lasse nun die Untersuchungen hier folgen, die ich eigentlich später zu veröffentlichen gedachte. Sie haben noch nicht die Vollständigkeit erlangt, die ich ihnen zu geben gewünscht, allein da ich für jetzt diesen Gegenstand nicht verfolgen kann, so glaube ich vorläufig das Folgende bekannt machen zu dürfen.

Utrecht, den 20. Mai 1847.

Digitized by Google

Ueber Protein

von

G. J. Mulder.

Vergangenes Jahr forderte ich die Chemiker auf, die Geſchichte des Proteins, die ich als noch in ihrer Kindheit ſtehend bezeichnete, durch ihre Unterſuchungen zu vervollſtändigen*). Es wurde dieſe organiſche Gruppe beſtritten, in der Abſicht, ſie als nichtig zu erklären, oder den Stand der Sache zu trüben, denn im Trüben läßt ſich gut fiſchen. — Ich glaubte hierbei nicht unthätig bleiben zu müſſen. Seit neun Jahren unterſuchte ich die eiweißartigen Körper, und je mehr ich ſie unterſuchte, deſto mehr ſchien mir das Beſtehen einer eignen Gruppe in Fiſchbein und Fibrin, in Horn und Eiweiß, in Haaren und Caſein, in Kuhhufen und Pflanzeneiweiß, in Pferdeklauen und Vitellin, in Schildpatt und Legumin beſtätigt. Allein das gemeinſchaftliche Band, das zwiſchen dieſen Subſtanzen beſteht, zu entdecken, war eine ſchwierige Aufgabe, an deren Löſung ich beinahe verzweifeln mußte. 1839 ſchrieb mir Liebig: „daß ich meine Zeit viel beſſer ausfüllen könnte, als mit der Unterſuchung dieſer Körper, die man doch nicht rein erhalten könne.“ Ich war anderer Meinung, und das Reſultat lehrt, wer Recht, wer Unrecht hatte.

*) Scheik. Onderz. Deel III. pag. 397.

Digitized by Google

In dem Maaße als die Unterſuchung an Ausdehnung gewann, wurden immer mehr Körper von mehr oder weniger verſchiedener Natur hier mit aufgenommen, Körper, deren jeder Beimiſchungen enthielt, Subſtanzen, die nicht kryſtalliſirbar ſind und deren Reinigung an keine allgemeinen Regeln gebunden iſt. Es ſchlichen ſich Fehler in die Unterſuchung, wie dieß bei jeder Unterſuchung beinahe unvermeidlich iſt. Beſonders hat jetzt noch die Stickſtoffbeſtimmung viele Schwierigkeiten, allein außerdem iſt dieſe Klaſſe von Körpern ſchwieriger zu verbrennen, als viele andere; der Kohlenſtoff verbrennt ſehr ſchlecht; der Waſſerſtoff kann, wegen der ſtarken Neigung dieſer Körper, Feuchtigkeit zurückzuhalten, leicht unrichtig ausfallen; für den Stickſtoff, der mit Kupferoxyd verbrannt, ſo leicht Stickoxydgas liefert, hat man hier unmöglich eine ſcharfe Beſtimmung zu erwarten; endlich erſchwert der Schwefel (und der Phosphor), der in allen dieſen Körpern in kleinen Mengen vorkommt, die Unterſuchung auf eine eigenthümliche Weiſe.

Was eine Aequivalentgewichtsbeſtimmung anbetrifft, ſo habe ich Hunderte von Stunden daran gewendet: ein Verſuch nach dem andern mißglückte. Es ſind ſchwefel- und phosphorſaure Salze, Chlorüre ꝛc. beigemiſcht; ich ſtrebte darnach, Rechenſchaft darüber zu geben, mußte aber endlich die Hoffnung für immer aufgeben, durch Metalloxyde das Aequivalentgewicht zu finden. Nur 1 bis 2 Procent Metalloxyd verbinden ſich mit dieſen Subſtanzen. Ich verſuchte Verbindungen derſelben mit Säuren darzuſtellen, und glaubte, daß mir dies geglückt; endlich erkannte ich den Unterſchied von Eiweiß, Käſeſtoff, Faſerſtoff u. ſ. w. in der Verſchiedenheit des Schwefel-, Phosphor- und Sauerſtoffgehalts.

Einige dieſer Reſultate ſind nun im vergangenen Jahre unberechtigterweiſe beſtritten worden. Unberechtigt nenne ich jene Angriffe nicht etwa deßhalb, weil ich keine zweifel-

Digitized by Google

haften Punkte mehr übrig gelassen hätte, oder weil meine Angaben so unantastbar dastünden, denn ich erkenne wohl, daß die Zusammensetzung des Proteins und seiner Verbindungen uns noch nicht mit derselben Bestimmtheit bekannt sind, mit der wir z. B. die Benzoë- oder die Zimmtsäure kennen, aber darum läugne ich ihre Berechtigung, weil in der Chemie schwierige und streitige Gegenstände nur auf dem Wege des Versuches ermittelt werden können, und auf diesem Wege hat man, zwei Punkte ausgenommen, meine frühern Angaben noch nicht geschwächt; im Gegentheil hat man meine Resultate bestätigt, oder dafür andere an die Stelle geschoben, die man später selbst wieder verwarf, oder man hat einfach ein gewisses Mißbehagen an den Tag gelegt, wodurch die Wissenschaft nichts gewinnen konnte.

Die zwei Punkte, die als wirkliche Verbesserung betrachtet werden müssen, sind 1) eine verbesserte Schwefelbestimmung, 2) eine Bemerkung, daß der aus einer Eiweißauflösung in Kali erhaltene Niederschlag eine wägbare Menge Schwefelsäure liefert, wenn derselbe mit Salpeter verbrannt wird.

Diese beiden Punkte müssen mit Erkenntlichkeit und gewiß mit besonderer Anerkennung von mir aufgenommen werden. Es sind zwei Wahrheiten. Ich habe sie an die Spitze einer Reihe von Untersuchungen gestellt, die ich darüber angestellt habe, und habe jetzt das Vergnügen, Einiges hierauf bezügliche mitzutheilen, wodurch, wie ich glaube, die Wissenschaft einen Fortschritt machen wird.

Als Resultat einer Untersuchung, die den Stempel der Unabhängigkeit trägt, bleibt, wie ich hier zeigen werde, das Protein in der Wissenschaft; ist dessen Charakter, wie ich hoffe, für immer bestätigt, und sind wir dessen Zusammensetzung, der Zusammensetzung nämlich eines in jeder Hinsicht schwefel-

Digitized by Google

freien Proteins, etwas mehr genähert, als dieß bis heute der Fall war; können wir uns, wie ich glaube, vollkommene Rechenschaft über die Beziehung, in der Fibrin, Legumin, Albumin, Caſein, Horn, Nägel, Haare, Fiſchbein ꝛc. ꝛc. zueinander ſtehen, geben; iſt die Stelle bezeichnet, die der Schwefel und Phosphor in denſelben einnehmen, iſt die Bildung des Proteins aus allen dieſen Körpern erklärt und iſt der Beweis geliefert, daß Protein kein Zerſetzungsprodukt iſt, ſondern eine conſtituirende organiſche Gruppe von Eiweiß, Haaren, Horn ꝛc., ebenſo wie Eſſigſäure eine conſtituirende organiſche Gruppe des Eſſigäthers iſt.

Die Möglichkeit, die ich vergangenes Jahr äußerte*), daß der Schwefel und der Phosphor in Eiweiß, Caſein ꝛc. in einer organiſchen Gruppe enthalten ſeien, die ihrerſeits mit Protein vereinigt iſt, kann ich nun für bewieſen halten. Protein vereinigt ſich mit verſchiedenen Mengen

$$SN^2H^4 \text{ und } Ph^2N^2H^4$$

und es treten aus dieſer Verbindung Eiweiß, Haare ꝛc. zum Vorſchein. Protein verbindet ſich aber auch mit Sauerſtoff und bildet eine neue organiſche Gruppe, die ihrerſeits mit

$$SN^2H^4 \text{ und } Ph^2N^2H^4$$

verbunden, eine der erſteren nahe verwandte Klaſſe von Subſtanzen liefert.

Während ich jetzt glaube, einiges Licht in dieſen dunkeln Theil der Wiſſenſchaft zu bringen, iſt es gleichfalls Pflicht, mich wegen meiner früher angeſtellten Unterſuchungen zu rechtfertigen. Beinahe alle dienen zur Beſtätigung der Entdeckung, deren Entwickelung ich nun auszuführen im Begriffe

*) Scheik. Onderz. Deel III. pag. 443. „Ich halte es ſehr möglich, daß Eiweis z. B. eine Verbindung iſt von $C^m N^n S$ mit $C^o H^p M^q O^r$.“

Digitized by Google

bin; nämlich daß Sulphamid und Phosphamid in Verbindung mit einer einzigen organischen Gruppe die Körper bilden, die wir bisher eiweißartige Körper genannt haben. Es muß nur die Bedeutung dieser frühern Resultate geändert werden, und da, wo die Resultate weniger scharf sein mögen, rechne ich auf die Nachsicht des Lesers.

Die meisten der früheren Resultate stimmen jedoch noch besser mit der Bedeutung, die ihnen jetzt gegeben wird, als mit derjenigen, die ihnen früher beigelegt worden. Ich brauche mich also ihrer nicht zu schämen und glaube, mit vollkommener Aufrichtigkeit an sie erinnern zu dürfen. Sie sollen mich gegen den Anfall vertheidigen, der gegen mich unter dem Namen von Laskowski gerichtet worden, als seien es lauter willkührliche Bestimmungen gewesen, als sei es nur ein Spiel der Willkühr, das sich seit neun Jahren durch alle meine Untersuchungen hindurchzöge. Wo Willkühr auf ganz verwerflichen Versuchen beruht, da findet eine neue Anschauungsweise durch das Alte keine Bestätigung; aber wo angestellte Versuche, ohne daß man im Stande war, vorläufig ihre wahre Bedeutung zu erkennen, später ein selbstständiges Ganzes liefern, da war auch Willkühr unmöglich, da waren die Versuche nicht verwerflich.

Ein besserer Beweis für die alten Versuche, als die neue Vorstellung, die ich jetzt im Begriffe bin aus denselben abzuleiten, ist nicht möglich, und ich werde deßhalb keinen einzigen der alten Versuche verschweigen, insofern sie hier der Sache Abbruch thun könnten.

Gegenwärtig kann ich vom Protein selbst, das ist der in jeder Bedeutung schwefelfreien organischen Gruppe, weiter nichts als einen empirischen Ausdruck mittheilen. Eine unbedeutende Verschiedenheit desselben von dem früheren wird erklärlich aus dem Austreten von Stickstoff und Wasserstoff, wenn ein eiweißartiger Körper entschwefelt wird, sowie wir dieß bis heute

Digitized by Google

nannten, während ich früher glaubte, daß nur Schwefel und Phosphor austraten.

Entschwefeln von Eiweiß z. B. heißt demnach SN^2H^4, das darin vorkommt, zersetzen. Dieß geschieht theilweise unter Bindung von Wasserelementen, wodurch aus 2 $(SN^2H^4 + H^2O)$ $2N^2H^6$, die entweichen, und S^2O^2, die sich in größerem oder kleinerem Maaße mit dem Protein verbindet, entsteht.

Entphosphoren von Eiweiß besteht in einer ähnlichen Zersetzung. $Ph^2N^2H^4$ gibt mit H^2O zuerst N^2H^6, das entweicht und Ph^2O, die sich mit dem Alkali, das zu der sogenannten Entschwefelung angewandt wird, verbindet. Dieser Punkt wird genauer abgehandelt werden; er ist der Hauptstützpunkt der ganzen Beweisführung. Ich erwähne sie nur, um dem Leser Rechenschaft über eine Aenderung der Formen des Proteins und dessen Verbindungen zu geben, die sich nach der gemachten Entdeckung richten müssen.

Was die als Lebensfrage des Proteins aufgeworfene Frage anbetrifft: existirt ein schwefelfreies Protein? so glaube ich, daß fortan davon keine Rede mehr sein kann. Die Quantität S^2O^2, die mit dem aus verschiedenen Quellen erhaltenen Protein verbunden ist, kann vermehrt und vermindert werden; sie kann auf ein Minimum zurückgeführt werden; man kann den sicheren Beweis liefern, daß sie nichts anderes als S^2O^2 ist, daß sie ein Zersetzungsprodukt des ausgetretenen Sulphamids und Wassers ist, und ich habe deßhalb keine besondere Sorgfalt darauf verwendet, die letzten Spuren S^2O^2 aus der Verbindung zu entfernen, indem ich dieß zu thun Andern überlassen habe. Derjenige inzwischen, der hievon die Existenz des Proteins als einer in jeder Bedeutung schwefelfreien Gruppe abhängig machen will, mag dieß getrost thun. Für ihn ist die Wissenschaft ein Mittel, etwas Anderes zu er-

Digitized by Google

langen, als das, was wahrhaftig iſt; er nenne getroſt die Gruppe hypothetiſch, ich werde ihn nicht daran hindern.

Entſchwefelung des Fibrins.

Es muß jetzt als ausgemacht anerkannt werden, daß die eiweißartigen Körper unter dem Einfluß einer warmen Kalilauge und bei längerem Zutritt der athmosphäriſchen Luft, eine Flüſſigkeit liefern, in welcher Eſſigſäure einen flockigen Niederſchlag erzeugt, der auf Silberblech mit Kali erwärmt, keinen Fleck von Schwefelſilber zeigt, und der mit concentrirter Kalilauge gekocht, durch zugeſetztes eſſigſaures Bleioxyd keine Färbung von Schwefelblei zeigt.

Dieſer Niederſchlag gibt jedoch bei dem Verbrennen mit Salpeter Schwefelſäure, und zwar in Quantitäten, die bei verſchiedenen Bereitungen mit denſelben Stoffen und dem Gebrauch verſchiedener eiweißartiger Körper variirt; der Niederſchlag aus Fibrin z. B. gibt weniger als der aus Eiweiß.

Ich habe zuerſt die Quantitäten Schwefelſäure zu beſtimmen geſucht, die Fibrin liefert, und habe hiebei die Methode befolgt, die Subſtanz in einem Silbertiegel mit reinem Aetznatron zu mengen, mit ein wenig Waſſer zu benetzen, durchweichen zu laſſen, und bei gelinder Wärme abzudampfen, zu verbrennen, bis die Entwicklung des Waſſerſtoffs aufgehört, und dann in kleinen Mengen Salpeter ſo lange zuzuſetzen, bis Alles leicht flüſſig geworden, erkalten zu laſſen, in Waſſer aufzulöſen, mit Salzſäure anzuſäuern, zu filtriren, die Flüſſigkeit zu erwärmen, Chlorbarium zuzuſetzen, erkalten und 24 Stunden ruhig ſtehen zu laſſen, dann den ſchwefelſauern Baryt auf einem Filter zu ſammeln, auszuwaſchen und zu glühen, mit

Digitized by Google

Schwefelsäure zu benetzen und wieder zu glühen. Diese Methode, welche der Hauptsache nach die Rüling's (Ann. der Chem. und Pharm. Juni 1846) ist, glaube ich jetzt keiner Verbesserung fähig. Rüling fand indessen den Schwefel ein wenig höher, als er in den folgenden Versuchen gefunden wurde; allein es kann von diesem Unterschied, wegen dessen Unbedeutendheit, keine Rede sein.

Diese Schwefelbestimmungsmethode zeigt den Schwefel ein wenig größer an, als wenn man kohlensaures Kali anwendet; ich halte deßhalb auch kohlensaures Kali für minder brauchbar.

Rüling fand nämlich in Fibrin im Mittel 1,2 bis 1,3% Schwefel; in meinen letzten Versuchen (Scheik. Onderz. Deel III. p. 468) gab 1,952 Fibrin 0,158 Ba O, SO^3 = 1,12 % S. Mit Soda geschmolzen und mit Salpeter verbrannt gab 1,406 Fibrin bei 130° getrocknet 0,123 Ba O, SO^3 oder 1,21 % S.

Fibrin enthält daher 1,2 % S.

Fibrin wurde nun mit einer Kalilösung von $^1/_{100}$ auf einem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Auflösung die stärkste Schwefelreaktion mit essigsaurem Bleioxyd anzeigte, hierauf wurde sie während einiger Tage der Luft ausgesetzt, und nachdem die Schwefelreaktion vollkommen verschwunden, wurde ein Theil der Flüssigkeit mit Essigsäure, ein anderer mit Phosphorsäure und ein dritter mit Oxalsäure niedergeschlagen. Die Niederschläge wurden gesammelt, gewaschen und bei 130° getrocknet. Sie zeigten nicht die mindeste Reaktion auf Silberblech.

I. Niederschlag mit Essigsäure 1,497 bei 130° getrocknet, gaben nach dem Verbrennen mit Soda und Salpeter 0,085 Ba O, SO^3.

II. Niederschlag mit Phosphorsäure. 1,433 gaben 0,070 Ba O, SO^3.

III. Niederschlag mit Oxalsäure. 0,710 gab 0,038.

Digitized by Google

IV. Von einer andern Bereitung mit Eſſigſäure erhalten. 1,264 gab 0,063.

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel
Schwefel	0,78	0,67	0,74	0,68	0,72 %.

Fibrin hat daher bei der Behandlung mit Kali ungefähr die Hälfte Schwefel verloren und enthält die zurückgebliebene Hälfte Schwefel in einer Form, in der es keine Reaktion mehr auf Silber oder Blei zeigt.

Beſchwefelung des Fibrins.

Ich glaubte jetzt einen umgekehrten Weg einſchlagen und verſuchen zu müſſen, ob ich auch in die organiſche Gruppe mehr Schwefel als 0,72 % bringen könnte und ob vielleicht dieſe Quantität bis zu der urſprünglichen, in Fibrin enthaltenen Menge zu erhöhen ſei, nämlich bis zu 1,2 %.

Hierzu wurde in einen Theil derſelben Flüſſigkeiten, aus denen I, II, III niedergeſchlagen worden waren, ſchweflige Säure ſo lange geleitet, bis alles Präcipitirbare des organiſchen Stoffes gefällt war; der Niederſchlag wurde abfiltrirt, gewaſchen, und mit Alkohol ausgezogen.

I. 0,900 gab 0,076 Ba O, SO^3.

Eine andere Menge Fibrin wurde auf dieſelbe Weiſe mit einer Kalilauge von $^1/_{100}$ behandelt, mit dem Unterſchiede jedoch, daß unmittelbar ſchweflige Säure in die Flüſſigkeit geleitet wurde, während dieſelbe durch eſſigſaures Bleioxyd dunkelſchwarz gefärbt wurde. Das Einleiten der ſchwefligen Säure nahm natürlicherweiſe die Schwefelreaktion weg; das Einleiten wurde abgebrochen, als ein wenig von der organiſchen Subſtanz gefällt worden war. Dieß wurde abfiltrirt und nun

Digitized by Google

Essigsäure zugesetzt; der flockige Niederschlag wurde gesammelt, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen. Er reagirte ebensowenig wie I nicht im Mindesten auf Silberblech.

II. 1,176 gab 0,127 Ba O, SO^3.

Die Quantität Schwefel ist deßhalb bei der ersteren Methode erhöht zu

1,16 %.

Das ist die ursprüngliche Menge, die in Fibrin vorkommt; bei der zweiten zu

1,49 %

eine Menge, die beinahe dieselbe ist, wie die, die in Eiweiß angetroffen wird.

Vergleichen wir nun mit 1,49 % S die Menge 0,72 %, die in dem Niederschlage gefunden worden wäre, wenn keine schweflige Säure angewandt worden wäre, und erinnern wir uns, daß die Erhöhung zu 1,49 Statt gefunden unter Umständen, worunter $S^2 O^2$ entsteht (es ist KS in der Flüssigkeit und hiedurch wird S O^2 geführt, woraus:

$$2\,KS + 4\,SO^2 = 2\,KO + 3\,S^2 O^2),$$

so ist die Erhöhung von 0,72 zu 1,49 % nichts Anderem zuzuschreiben, als der unterschwefeligen Säure. Erinnern wir uns ferner, daß in der Flüssigkeit, woraus I. II. III. IV. niedergeschlagen worden, ursprünglich KS gegenwärtig war, daß aber dieses durch den Sauerstoff der Luft in $S^2 O^2$ verwandelt worden, so haben wir Grund, nicht nur die Erhöhung des Schwefelgehalts zu 1,49 %, sondern auch die 0,72 %, die in dem Niederschlag vorkommen, der unterschwefligen Säure zuzuschreiben. Und sollte an dem vollständigen Beweis hiervon noch etwas fehlen, so wird bei den folgenden Versuchen mit Eiweiß dieser Beweis geliefert. Ich ziehe also den Schluß, daß in dem Niederschlag aus einer Fibrinlösung in Kali, bereitet nach der Oxydation des gebildeten KS, in 100 Theilen

Digitized by Google

I.	II.	III.	IV.
1,17	1,10	1,11	1,02

$S^2 O^2$ vorkommen, und daß dieſe Quantität, unter Umſtänden, worunter $S^2 O^2$ entſteht, erhöht werden kann zu

II.

2,23 %.

Daß in I. p. 187 die Quantität S = 1,16 und daher $S^2 O^2$ = 1,74 nicht erhöht worden, iſt dem Umſtand zuzuſchreiben, daß kein KS in der Flüſſigkeit vorhanden war. Die Erhöhung des Schwefels von 0,72 zu 1,16⁰ iſt hier nicht S O^2, ſondern $S^2 O^2$ zuzuſchreiben, die noch in der Lauge vorhanden war.

Die Subſtanzen, von denen bis jetzt die Rede war, ſind alle vollkommen in Eſſigſäure löslich. Die urſprüngliche Form, in der der Schwefel in Fibrin vorkam, hat mit der, welche nach der Behandlung mit Kali entſtanden, nichts gemein; die erſtere erzeugt Schwefelmetalle mit Silber und Blei bei dem Erwärmen dieſer Subſtanzen mit Kali, der letzteren fehlen dieſe Eigenſchaften gänzlich.

Entſchwefelung des Eiweißes.

Es iſt eine genaue Kenntniß des Schwefelgehaltes im Eiweiß ſelbſt erforderlich, um zu erfahren, ob bei der Behandlung des Eiweißes mit Kali die Quantität Schwefel, die in der organiſchen Gruppe nach der Präcipitation mit Eſſigſäure in der Modification, in welcher ſie nicht auf Silber und Blei reagirt, zurückbleibt, gleich iſt der urſprünglichen Quantität, oder mehr oder weniger beträgt.

In meinen letzten Verſuchen (Scheik. Onderz. Deel III. pag. 462) hatte ich in 100 Theilen Eiweiß aus einem Eiweiß-

Digitized by Google

Kupfersalze 1,38 — 1,13 — 1,38 gefunden. Wenn man die größte Menge, die beim Glühen mit kohlensaurem Kali und Salpeter für die der Wahrheit am nächsten kommende hält, so beträgt diese alsdann 1,4 %.

Durch Schmelzen mit Soda, unter Zusatz von Salpeter (p. 185) wurde nun erhalten:

1,120 Kupfer-Eiweißverbindung, worin 0,038 Cu O, gab bei 130° getrocknet: 0,131 Ba O, SO^3 =

1,67 % S.

Das ist ungefähr dasselbe, was Rüling erhalten hat. Ich glaube jedoch, daß 1,6 % die wahre Menge ist, wie ich dieß weiter unten genauer besprechen werde. — Rüling erhielt 1,72—1,70—1,72—1,72. Verdeil (Annal. d. Chem. und Pharm. Juni 1846, pag. 319) erhielt 2,21 — 2,1. Diese Menge ist sicherlich um 0,5 % zu hoch. Ich nehme sie zu 1,6 an. Wenn wir nun mit dieser Menge des auf Silber und Blei reagirenden Schwefels die Quantität des auf Silber und Blei nicht reagirenden Schwefels vergleichen, die Fleitmann in dem aus einer Eiweißlösung in Kali mit Essigsäure erhaltenen Niederschlag, gefunden (Annalen, Januar 1847 p. 124):

im Mittel

1,42 — 1,43 — 1,47 — 1,35 — 1,48 — 1,43

so könnte es scheinen, als ob der Schwefelgehalt derselbe wäre, als das ursprüngliche 1,6 — 1,7 %, und als ob die Differenz Versuchsfehlern zugeschrieben werden müsse.

Rüling's Methode, die Substanzen mit Soda zu schmelzen und dann mit Salpeter zu glühen, läßt dieß jedoch nicht zu. Eiweiß wurde in der Wärme in Kali gelöst, und zwar:

I. In einer Lauge zu $\frac{1}{400}$, II. in einer Lauge zu $\frac{1}{200}$, III. in einer Lauge zu $\frac{1}{100}$; diese Laugen wurden, nachdem die Reaktion mit essigsaurem Bleioxyd am stärksten zum Vorschein getreten war, aus dem Wasserbade genommen, abgekühlt

Digitized by Google

und einige Tage der Luft ausgesetzt. Nach dem Verschwinden der Schwefelreaktion wurde Essigsäure zugesetzt, der Niederschlag mit Wasser und mit Alkohol gewaschen und bei 130° getrocknet. I. zeigte auf Silber eine Spur Schwefelsilber; II. durchaus keine Spur; III. viel mehr als I. Mit Soda und Salpeter behandelt gaben:

I. 0,694 .... 0,082 Ba O, SO^3
II. 0,712 .... 0,081 „ „
III. 0,761 .... 0,096 „ „

	I.	II.	III.
S =	1,63	1,57	1,75.

In III. konnte die größte Menge beigemengten Schwefels aus dem noch vorhandenen unterschwefligsauern Kali herrühren, das durch Essigsäure zersetzt worden. Der Niederschlag reagirte stark auf Silberblech. II. war vollkommen davon befreit, sowie vollkommen von ursprünglichem Eiweiß; I. enthielt soviel freien Schwefel, wie man auf dem Silber findet, wenn man Kartoffelstärkmehl mit Kali auf Silber erhitzt. Die Spur Eiweiß, die dem Stärkmehl anklebt, giebt alsdann ein sichtbares, aber wahrlich auch nur ein sichtbares Fleckchen von Schwefelsilber.

Ich halte deßhalb I. und II. für rein genug.

Im Mittel giebt also Protein aus Eiweiß, einzig mit Kali bereitet,

1,6 % S.

Fleitmann's Versuche, durch Schmelzen mit Kali und Salpeter, zeigen demnach einen Verlust von 0,16 %. Die Menge 1,6 % S in Eiweiß-Protein stimmt deßhalb vollkommen mit 1,6 %, die in Eiweiß selbst enthalten ist.

Eiweiß*) wurde mit einer Kalilauge von $\frac{1}{200}$ auf die oben-

*) Wo hier einfach Eiweiß erwähnt wird, ist das coagulirte Eiweiß von 10 Eiern verstanden, $\frac{1}{200}$ bedeutet 2000 gr. Wasser und 10 gr. Kali.

Digitized by Google

genannte Weise behandelt; es wurde aber zugleich von Beginn der Einwirkung an eine kleine Menge Phosphor zugesetzt, so viel nämlich, daß stets ein wenig Phosphor unaufgelöst blieb. Nachdem die Masse vier Stunden lang auf einem Wasserbade unter öfterem Umschütteln erwärmt worden, wurde sie warm filtrirt und die klare Flüssigkeit mit Essigsäure niedergeschlagen, der Niederschlag mit Wasser und Alkohol ausgewaschen I.

Ein Theil dieses Niederschlages wurde auf dieselbe Weise mit einer neuen Menge Kalilauge von $\frac{1}{200}$ und Phosphor behandelt und mit Essigsäure gefällt ꝛc. II. Beide bei 130° getrocknet.

I. 0,954 gab 0,110 Ba O, SO^3
II. 1,189 „ 0,141 „ „

I.	II.
1,59	1,64 % S.

Diese Quantität ist wieder dieselbe als in Protein, das ohne Phosphor bereitet. Der Phosphor hat deßhalb keine Veränderung bewirkt*).

Eiweiß wurde in einer Kalilauge von $\frac{1}{200}$ auf dem Wasserbade gelöst und während vier Stunden digerirt, darauf Eisenchlorür im Ueberschuß zugesetzt, umgeschüttelt und darauf eine hinreichende Quantität Kalilauge zugefügt, um alles Eisen wieder auszufällen. Es wurde eine beträchtliche Menge Schwefeleisen gebildet. Die filtrirte Flüssigkeit war vollkommen klar; sie wurde mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag wie oben erwähnt behandelt und bei 130° getrocknet. Dieses Protein zeigte auf Silberblech noch Schwefelreaktion.

0,425 gab 0,043 Ba O, SO^3
1,37 % S.

*) In diesem Protein findet man beim Verbrennen mit Soda und Salpeter keine Phosphorsäure.

Digitized by Google

Hierdurch ist also die Quantität Schwefel einigermaßen erniedrigt.

Eiweiß wurde mit Kalilauge von $^1/_{200}$ während 4 Stunden auf dem Wasserbade behandelt und darauf ein Ueberschuß von Mennige zugesetzt und umgeschüttelt. Es entstand eine reichliche Menge Schwefelblei. Die filtrirte Flüssigkeit lief, obwohl klar, braun durch das Filtrum; es war daher ein wenig Schwefelblei in Auflösung vorhanden (siehe weiter unten). Es ist jedoch leicht, dieß abzuscheiden. Man setzt nämlich so viel Essigsäure zu, daß ein wenig Protein niedergeschlagen wird, und filtrirt den Niederschlag ab; er hält alles Schwefelblei zurück und die jetzt durchlaufende Flüssigkeit liefert mit weiter zugesetzter Essigsäure einen Niederschlag, der frei von Schwefelblei ist. Der mit Wasser und Alkohol ausgewaschene Niederschlag wurde bei 130° getrocknet. Er zeigte nicht die mindeste Reaction auf Silber.

1,285 gab 0,138 Ba O, S O^3

1,48% S.

Auf gleiche Weise wurde Eiweiß mit braunem Bleioxyd behandelt. Auch dieß zeigte nicht die mindeste Reaction auf Silberblech.

0,790 des auf letztere Weise erhaltenen Proteins gab 0,074 Ba O, S O^3

1,29% S.

Ich schließe deßhalb aus diesen Versuchen: Protein aus Eiweiß behält bei der Behandlung mit Kali allein dieselbe Schwefelmenge, als Eiweiß, jedoch in einer Form, die nicht durch Silber oder Blei zu entdecken ist = 1,6%; durch desoxydirende Körper, als Phosphor, bleibt die Quantität unvermindert, durch sauerstoffabgebende Körper wird sie verringert.

Digitized by Google

Beſchwefelung des Eiweißes.

Der Niederſchlag von Fibrin aus einer Kalilöſung durch Eſſigſäure erhalten, zeigt, wie wir ſahen, einen Schwefelgehalt von 0,7 % und kann derſelbe bis 1,5 erhöht werden. Es iſt dies Schwefel, der auf Silber und Blei nicht reagirt und der als S^2O^2 betrachtet werden muß. Es war wichtig, ähnliche Verſuche mit Protein aus Eiweiß anzuſtellen.

Eiweiß wurde in einer Kalilauge von $^1/_{100}$ 4 Stunden lang auf dem Waſſerbade erwärmt. Die Flüſſigkeit reagirt ſtark mit eſſigſaurem Bleioxyd. Es wurde unmittelbar ſo lange ſchwefelige Säure eingeleitet, bis ein wenig von dem organiſchen Stoffe niedergeſchlagen worden. Der Niederſchlag wurde abfiltrirt, und nun Eſſigſäure zu der Flüſſigkeit geſetzt: der erhaltene Niederſchlag wurde abfiltrirt, mit Waſſer und Alkohol ausgewaſchen und bei 130° getrocknet. Er reagirte nicht auf Silberblech.

1,246 gab 0,140 Ba O, SO^3

1,55 % S.

Unter denſelben Verhältniſſen, worunter der Niederſchlag von Fibrin 1,48 % S erhält, erhält der aus Eiweiß 1,55, oder dieſelbe Quantität, die man gefunden hätte, wenn keine ſchwefelige Säure angewendet worden wäre. — Schwefelige Säure erhöht daher, indem ſie auf das KS der Lauge einwirkt und S^2O^2 erzeugt, den Schwefelgehalt des Niederſchlags aus Eiweiß nicht.

Das Weiße von 10 Eiern wurde in einer Kalilauge von $^1/_{200}$, worin 1 Gramm. Schwefelblumen aufgelöſt waren, wäh-

Digitized by Google

rend 4 Stunden auf dem Wasserbade digerirt und dann 4 Wochen lang der Luft ausgesetzt, worauf jede Reaction auf essigsaures Bleioxyd verschwunden war. Hierauf wurde die Flüssigkeit filtrirt und mit Essigsäure gefällt. Der Niederschlag wurde mit Wasser und Alkohol ausgewaschen, I, reagirte stark auf Silberblech, wurde jedoch in Essigsäure zu einer hellen Flüssigkeit aufgelöst.

Auf gleiche Weise wurde das Weiße von 10 Eiern mit 2 Gramm. Schwefelblumen behandelt, II; auch dieser Niederschlag war in Essigsäure vollkommen löslich, reagirte aber stark auf Silberblech, während die Flüssigkeit vor dem Ausfällen, nach dem Kochen mit concentrirter Kalilauge, auf essigsaures Bleioxyd durchaus nicht reagirte. Beide wurden bei 130° getrocknet.

I. 1,256 gab 0,173 Ba O, SO^3
II. 1,304 = 0,180 = = =

I.	II.
S = 1,81	2,00%.

2 Gramm. Eiweißprotein, das 1,57% S gegeben hatte (II. pag. 191), der nicht auf Silber reagirte, wurde in einer verdünnten Sodalauge gelöst, eine Auflösung von 0,5 Gramm. unterschwefeligsaures Natron zugesetzt und mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag mit Wasser und Alkohol ausgewaschen; er war vollkommen in Essigsäure löslich, färbte aber Silber schwarz. Bei 130° getrocknet.

0,838 gab 0,115 Ba O, SO^3
1,77% S.

Wie müssen diese größeren Schwefelmengen in Protein aus Eiweiß betrachtet werden? Daß aller Schwefel, der 1,6% übersteigt, nicht dieselbe Stellung einnimmt, als die 1,6%, ist unzweifelbar. Die Substanzen reagirten alle auf Silber und doch waren sie vollkommen hell in Essigsäure löslich. Die essig-

Digitized by Google

saure Auflösung wurde durch essigsaures Bleioxyd nicht geschwärzt; die essigsaure Lösung mit Kali übersättigt und gekocht, ebensowenig; allein die Substanz erzeugte mit Kali gekocht bei Zusatz von essigsaurem Blei dessenungeachtet Schwefelblei, ebenso wie auf Silber.

Ich weiß nicht, auf welche Weise diese 2,0 — 1,6 = 0,4% S in dem Protein enthalten sind; aber das ist sicher, daß sie mit den 1,6% nicht verwechselt werden dürfen, da diese weder auf Silber noch auf Blei reagiren. — Das Wahrscheinlichste scheint mir zu sein, daß der Schwefel wirklich als solcher in Essigsäure durch das Protein gelöst ist.

Es ist deßhalb in den angestellten Versuchen nicht möglich gewesen, die Quantität des auf Silber und Blei nicht reagirenden Schwefels über 1,6% zu erhöhen. Ist es aber auch möglich, die bis zu 1,29% verringerte Menge Schwefel wieder zu 1,6% zu erhöhen? Wenn das der Fall ist, geschieht dieß unter Verhältnissen, durch die einiges Licht über die Natur dieser Schwefelverbindung verbreitet werden kann, unter Verhältnissen, worunter nur S^2O^2 entstehen kann?

Hierdurch stehen uns zwei Mittel zu Gebot. Das einfachste ist solches Protein aus Eiweiß, das 1,29% auf Silber nicht reagirenden Schwefel enthält, in Kali in der Wärme aufzulösen und mit Essigsäure zu fällen. Der Niederschlag enthält alsdann mehr Schwefel, während ein schwefelärmerer Stoff aufgelöst bleibt.

Oder man kann Protein, das 1,29% S enthält, der nicht auf Silber reagirt, in gewöhnlicher Temperatur in Soda oder Kali auflösen und eine kleine Menge unterschwefeligsaures Natron zusetzen. Hat man nicht zu viel zugesetzt, so erhält man mit Essigsäure einen Niederschlag, der nicht auf Silber reagirt und mehr Schwefel als 1,29, als Maximum 1,6% enthält; enthält er mehr, so hat man zu viel unterschwefligsaures Na-

Digitized by Google

tron angewandt und der Niederſchlag reagirt auf Silber. Alsdann muß er auf's Neue in Kali in der Wärme aufgelöſt, die Flüſſigkeit an die Luft geſtellt und erſt nach einigen Tagen mit Eſſigſäure gefällt werden.

Dieſe Verſuche ſind von großem Intereſſe; ſie geben allen Grund, den auf Silber nicht reagirenden Schwefel in dem Protein ganz und gar als S^2O^2 zu betrachten, wenn man 0,3 % als S^2O^2 damit verbinden kann und deſſen 0,3 ſich ebenſo verhalten wie 1,3 oder 1,6 %.

Wenn wir nun Recht haben, den Schwefel, der in Eiweißprotein vorkommt, vorausgeſetzt, daß es gut bereitet worden, und der weder auf Silber, noch auf eſſigſaures Bleioxyd reagirt, für quantitativ veränderlich zu halten, und für fähig, vermehrt und vermindert zu werden; vermehrt bis zu einem Maximum von 1,6 % oder derſelben Menge, die in Eiweiß, aber in einer anderen Geſtalt, nämlich in der er auf Silber und Blei wohl reagirt, gefunden wird — dann wird es deutlich, daß bei der Proteinbereitung eine gewiſſe Schwefelverbindung ausgetreten und eine andere Schwefelverbindung aufgenommen worden iſt; daß die letztere die Stelle der erſteren eingenommen und daß alſo nicht Schwefel ausgetreten und Schwefel aufgenommen worden iſt, ſondern daß eine andere Schwefelverbindung die Stelle der erſteren eingenommen hat. Es iſt nun der Beweis geliefert, daß die neu zugekommene eine Oxy-Schwefelverbindung ſein müſſe, während aber noch Zweifel darüber beſtehen könnten, ob ſie S^2O^2, oder SO^2 ſei, wird aus genauerer Prüfung hervorgehen, daß nur für die Annahme von S^2O^2 Gründe vorhanden ſind.

Daß der Schwefelgehalt im Protein aus Eiweiß zwiſchen 1,6 als Maximum und 1,3 als Minimum variirt, zeigt uns, daß im letzteren Falle ein Körper beigemengt ſein müſſe, der entweder kein S^2O^2 oder weniger davon enthält. Sogleich

Digitized by Google

werden wir andere Stoffe kennen lernen, die eine noch geringere Menge $S^2 O^2$ liefern, gleichfalls aus Eiweiß erhalten werden und keine andere organische Gruppe enthalten, als diejenige, die auch als $S^2 O^2$ 1,6% Schwefel besitzt.

Reduciren wir nun den in Eiweißprotein in Form von $S^2 O^2$ vorkommenden Schwefel, der also *nicht* auf Silber oder essigsaures Bleioxyd reagirt, zu dieser Säure, so erhalten wir in 100 Theilen

	Maximum.	Minimum.
$S^2 O^2 =$	2,40	1,95

Während weiter unten ausführlich über das Chlorid von Protein gesprochen werden wird, verdient es hier Berücksichtigung, daß die Verbindung von $Cl^2 O^3$ mit Protein, wenn gut bereitet, Schwefel enthält, der nicht im Mindesten auf Silber oder auf essigsaures Bleioxyd reagirt, während eine Verbindung der $Cl^2 O^3$ mit Eiweiß, das also nicht in Protein verwandelt ist, jene Reaction in hohem Grade zeigt: Chlorid von Protein, über Schwefelsäure getrocknet, worin 23,5% $Cl^2 O^3$ vorkommt, enthält demnach 76,5% Protein. Dieses liefert beim Verbrennen mit Soda und Salpeter 1,22% S, der *nicht* auf Silber reagirt; was demnach für 100 Theile Protein gerade 1,6% beträgt, oder dieselbe Menge, die als Maximum in Protein vorkommt. Auch dieser Schwefel ist als $S^2 O^2$ in der Verbindung; deßhalb in 100 Theilen Protein des Chlorids $S^2 O^2 = 2{,}40$. — Da nun alles Eiweiß, bis auf eine kleine Menge, die in Auflösung bleibt, durch Chlor in Chlorprotein verwandelt wird, so ist Chlor nicht nur ein sogenanntes Entschwefelungsmittel für Protein, sondern es ist auch diese Verbindung besonders geeignet, die Formen, unter welchen der auf Silber reagirende und der darauf nicht reagirende Schwefel in Eiweiß und dem Chlorprotein vorkommt, zu studiren.

Digitized by Google

Durch Chlor verliert also Eiweiß keinen Schwefel, sondern es behält denselben, aber in einer andern Form. Da nun $Cl^2 O^3$ in der Chlorverbindung vorkommt, hat der Schwefel des Eiweißes Sauerstoff aufnehmen können. Viele Schwefelmetalle, in Wasser suspendirt und einem Strom Chlorgas ausgesetzt, werden in die schwefelsauren Salze dieser Metalle umgewandelt. Hier bei Eiweiß geht die Oxydation des Schwefels nicht weiter, als bis zu $S^2 O^2$, die unmittelbar innig an die organische Gruppe gebunden wird.

Kemp hat angegeben (Ann. d. Chem. u. Pharm., Oct. 1846, p. 105), daß in der genannten Verbindung 1,57 bis 1,56 % Schwefel vorkomme. Es ist aber leicht zu beweisen, daß dieß unmöglich ist. Bei 100° getrocknet enthält die Verbindung 13 bis 12 % $Cl^2 O^3$. Deßhalb müßten in 87,5 Theilen Protein 1,6 % S enthalten sein, was 1,8 % S in Eiweiß voraussetzen ließe, denn ich wiederhole es: alles Eiweiß wird in dieser Verbindung mit $Cl^2 O^3$ verbunden. Hat Kemp daher seine Substanz bei 100° getrocknet, so hat er einen Fehler von 0,2% S gemacht; hat er sie über Schwefelsäure getrocknet, einen Fehler von 0,4 % S. Es ist für unser Wissen nachtheilig, wenn zu wenig Schwefel gefunden wird, aber auch nachtheilig, wenn zu viel gefunden wird.

Entphosphoren des Eiweißes und Fibrins.

Es ist sehr leicht, allen Phosphor, der in Verbindung mit Eiweiß und Fibrin vorkommt, daraus zu entfernen; die Auflösungen dieser Körper in einer warmen Kalilauge nämlich geben mit Essigsäure Niederschläge, worin keine Spur Phosphor zu entdecken ist. Hierüber kann kein Zweifel entstehen.

Digitized by Google

Der Niederschlag kann auch nicht Phosphor aufnehmen, wie dieß aus dem oben mitgetheilten Versuche hervorgegangen ist (pag. 192).

Zusammensetzung des Proteins aus Eiweiß.

Ueber die Zusammensetzung des Niederschlags aus Eiweiß (worüber ich zuerst handle), der erhalten wird, wenn Eiweiß mit Anwendung von Wärme in Kalilauge aufgelöst und die Auflösung so lange der Luft ausgesetzt wird, bis alle Schwefelreaction verschwunden ist und man dann mit Essigsäure fällt, läßt sich allein ein richtiger Schluß ziehen, 1) wenn man den darin enthaltenen Schwefel in Rechnung bringt, und 2) wenn man gleichfalls die Form, in welcher der Schwefel darin vorkommt, berücksichtigt. Diese Form ist stets $S^2 O^2$, die Quantität aber ist veränderlich. Hat man nicht die letzten Spuren Eiweiß zersetzt, und nicht alles in Protein Verwandelte mit $S^2 O^2$ verbunden, so kann unmöglich der Stickstoff richtig ausfallen, weil $SN^2 H^4$ bei der Proteinbildung austreten.

Ich habe mich überzeugt, daß in meinen Versuchen und in denen Scherer's, Dumas' und Cahours' der Stickstoff des Proteins stets ein wenig zu hoch ausgefallen ist. Diesem Umstand ist die falsche Ansicht von der eigentlichen Natur der eiweißartigen Körper zuzuschreiben, die wir bis heute gehegt haben. Folgen wir Dumas und Melsens, die stets den Stickstoffgehalt in den eiweißartigen Körpern höher angeben*), so entfernen wir uns noch weiter von der Wahrheit.

---

*) Siehe unter andern Melsens in den Ann. d. Chemie u. Pharm. October, 1846. pag. 112.

Digitized by Google

Die Wahrheit ist, daß Protein aus Eiweiß, das in Form von S^2O^2 1,4 % S liefert, nicht mehr als 14,4 % Stickstoff enthält.

Ich zweifle nicht daran, daß dieser Punkt bestritten werden wird. Meine Eigenliebe verhindert mich nicht, zu erklären, daß ich den Stickstoff in Protein um 1 % zu hoch angegeben; Scherer, Dumas und Cahours, Fleitmann werden bereitwillig anerkennen, daß sie dieß gleichfalls gethan haben. Wäre dieß nicht der Fall, so hätten mir die letzten Versuche Fleitmann's, die beinahe ganz mit dem übereinstimmen, was ich nach Völcker's Versuchen über Protein mitgetheilt habe, genügen können.

Allein die Wahrheit ist weder auf meiner Seite, noch auf der Fleitmann's. Fleitmann fand N = 15,9 — 16,2; Völcker 15,5 — 15,0 und in späteren Versuchen, die er in meinem Laboratorium angestellt, noch weniger. Ich schenkte ihm anfänglich kein Vertrauen, weiß aber jetzt, daß Völcker's Bestimmungen richtig sind; er fand nämlich 14,0—14,4. Außerdem, daß diese kleine Verschiedenheit theilweise dem Versuche zugeschrieben werden muß, ist sie auch bedingt durch die veränderliche Quantität S^2O^2, die mit dem Protein aus Eiweiß in Verbindung bleibt, oder die Mengen Eiweiß, die damit gemengt zurückbleiben. Es ist eine delicate Sache, hierbei durchaus keine Fehler zu begehen.

Ueber den Gehalt von Kohlenstoff, Wasserstoff und unterschwefeliger Säure kann keine Rede mehr sein. Fleitmann fand:

	C	54,1 — 53,8
	H	7,1 — 7,3
	S	1,5 — 1,4
Aber	N	15,9 — 16,2.

C und H werden beinahe nicht durch die erwähnten verunreinigenden Momente verändert, N und S aber sehr wohl; sie erheischten deßhalb eine genaue Bestimmung.

Digitized by Google

Eiweißprotein, das auf Silber nicht reagirte, bei 130° getrocknet, dasselbe wie II. p. 191. 0,333 hinterließ 0,001 Asche. S 1,57 % als $S^2 O^2$.

I. 0,659 gab 1,287 CO^2 und 0,414 $H^2 O$ (C = 75,12).

Dieses Resultat ist dasselbe wie das, welches Scheik. Onderz., Deel III, pag. 439 erwähnt ist:

	I.			
C	53,73	53,71	53,70	(C = 75,12)
H	7,00	6,98	7,09.	

Ich nehme daher an, daß in Eiweißprotein, das 1,6 % S enthält, C = 53,7 H = 7,0 enthalten sind.

0,617 gab:

42 CC N vor dem Versuch bei 15°,5 und 767,4 mm. Bar.
115 CC N nach „ „ „ 18° „ 766 mm.

N = 14,12.

0,567 einer anderen Bereitung, derselben die I. pag. 191 erwähnt, kaum eine Reaction auf Silber zeigte und S = 1,63 als $S^2 O^2$ enthielt, hinterließ eine unwägbare Menge unverbrennlichen Rückstandes.

0,567 gab 47,5 CC N vor dem Versuch bei 17°,7 u. 762,7 mm.
115 CC N nach „ „ „ 18° „ 761 „

N = 14,23.

Fügen wir hier bei, daß Völcker in einigen Versuchen stets 14,0 — 14,4 fand, in Versuchen, deren Einzelheiten er ohne Zweifel veröffentlichen wird, so dürfen wir annehmen, daß Protein aus Eiweiß, das durchaus keine Reaction auf Silber zeigt und ein Maximum $S^2 O^2$ enthält, besteht aus:

C	53,7
H	7,0
N	14,2
O	23,5
S	1,6

Digitized by Google

Wenn wir nun diese Zahlen um S^2O^2 reduciren, d. h. den Schwefel als S^2O^2 in Rechnung bringen und diese abziehen und für 100 berechnen, so erhalten wir:

			reducirt um S^2O^2
C	53,7	53,7	55,0
H	7,0	7,0	7,2
N	14,2	14,2	14,5
O	23,5	22,7	23,3
S	1,6		
	100,0	97,6	100,0

Diesen Ausdruck halte ich für die wahre Zusammensetzung eines vollständig schwefelfreien Proteins; wie daraus hervorgeht, ist er um 1½ % N verschieden von demjenigen, den ich, Scherer, Dumas und Cahours dafür angegeben, um ½ bis 1 % N von dem, den ich vergangenes Jahr (Scheik. Onderz. Deel III. pag. 439) für ein schwefelenthaltendes Protein mitgetheilt habe.

Um diesen Punkt nicht zu bemänteln, nach der Taktik des Mannes, der Anderer Fehler immer übertreibt und seine eigenen ruhig verschweigt, setze ich es noch einmal deutlich auseinander:

Fehler bei der Stickstoffbestimmung des Proteins von Dumas und Cahours, mir und Scherer, der unter Liebig's Leitung gearbeitet hat*):

1,5 %.

Fehler in meiner letzten Stickstoffbestimmung des Proteins**):

0,5 bis 1 %.

*) Bulletin 1838, p. 110. Journ. de Pharm. Tom. 3, p. 11. Annalen d. Chem. u. Pharm. 1841. Bd. 40, p. 44.

**) Scheik. Onderz., Deel III. p. 439.

Digitized by Google

Fehler Fleitmann's, der unter Liebig's Leitung zuletzt Protein analysirt hat*):

1,5 %.

Fehler Laskowski's, der unter Liebig's Leitung vergangenes Jahr Protein analysirt hat**):

9,4 %.

Wahrer Stickstoffgehalt eines in jeder Bedeutung schwefelfreien Proteins, nach dem Versuch:

14,5 %.

In meinen früheren Bestimmungen ist dieser Fehler nicht entdeckt worden, weil ich alle die Verbindungen des Eiweißes mit Gerbsäure, Schwefelsäure, chloriger Säure, für Verbindungen des Proteins gehalten habe, indem ich die kleine Menge Schwefel außer Acht gelassen; es sind jedoch Verbindungen des Eiweißes und daher des Proteins mit SN^2H^4. Bei der Analyse aller dieser Verbindungen ist jedoch nicht ein einziger Fehler begangen worden; ich habe ihnen nur unrichtige Namen beigelegt. — Chlorit des Eiweißes enthält demnach mehr Stickstoff als Proteinchlorit, weil in ersterem SN^2H^4 vorkommt, was früher nicht bekannt war.

Außer in der Stickstoffbestimmung des Proteins selbst ist in der Zusammensetzung dessen Verbindungen mit Säuren nichts zu verändern, als die Namen.

---

*) Annalen d. Chem. u. Pharm., Januar 1847.

**) Ebendas. Mai 1846.

Digitized by Google

Zusammensetzung des Eiweißes.

Ehe ich aus der jetzt mitgetheilten Zusammensetzung des Proteins Folgerungen ableite, will ich es mit dem Körper, aus dem es entstanden ist, nämlich mit Hühnereiweiß selbst vergleichen.

Nach Rüling (Annal. Juni 1846, p. 309) gibt Hühnereiweiß, bei 140° getrocknet:

C 53,4
H 7,0

Nach meinen Versuchen (Scheik. Onderz. Deel III, p. 385) nach C = 75,12.

C 53,5
H 7,0.

Hierüber wird demnach kein Zweifel mehr sein. Der Stickstoff, den ich = 15,7 (a. a. O.) angab, war nach 88,518 berechnet; gegenwärtig nach 87,5 berechnet, wird derselbe 15,5 %; diese Quantität findet in allen andern Versuchen Bestätigung. Den Phosphorgehalt nehme ich = 0,43% an; diese Angabe wird in einem spätern Artikel geprüft werden, in dem ich die verschiedenen Methoden der Phosphorbestimmungen vergleichen werde. — Der Schwefelgehalt steht fest = 1,6 %.

Die Zusammensetzung des Eiweißes und von Eiweißprotein mit S^2O^2 ist also (C = 75,12):

Eiweiß.	Protein aus Eiweiß mit S^2O^2.
C 53,5	53,7
H 7,0	7,0
N 15,5	14,2
O 22,0	23,5
Ph 0,4	
S 1,6	1,6.

Digitized by Google

Eine Vergleichung des Proteins aus Eiweiß, mit Eiweiß selbst zeigt, daß C und H unverändert geblieben, N aber in Eiweiß höher, O im Gegentheil niedriger geworden, der Phosphor ausgetreten ist und der Schwefel eine andere Verbindung eingegangen bei der Verwandlung des Eiweißes in Protein.

Die Größe der Differenzen ist sich nahebei gleich:

$$\begin{aligned} \text{N } 15{,}5 - 14{,}2 &= 1{,}3 \\ \text{O } 23{,}5 - 22{,}0 &= 1{,}5 \\ \text{S} \qquad\quad &= 1{,}6. \end{aligned}$$

Die Differenz des O und die Quantität S dürfen als gleich betrachtet werden. N = 1,3 ist hiervon um 0,2 à 0,3 verschieden. Wäre diese Differenz ausgeglichen, so besäßen wir den Schlüssel zu dem Ganzen.

Es sind hier folgende Fälle möglich*):

Daß 0,4 % Ph und 1,3 % N austreten und dafür ebenso viel Sauerstoff aufgenommen wird, oder daß auch Wasserstoff austritt. Die obenerwähnte Ammoniakentwicklung bei der Proteinbereitung, und die andern dort erwähnten Gründe lassen allein das letztere zu. Bei Eiweiß kann dieß nicht in der Analyse bemerkbar werden, allein weiter unten wird aus vielen Beispielen der Schluß bestätigt werden, daß SN^2H^4 und $Ph^2N^2H^4$ austreten und an deren Stelle S^2O^2 tritt.

Wird nun Eiweiß um SN^2H^4 und $Ph^2N^2H^4$ reducirt, so erhalten wir dieselbe organische Gruppe, die zum Vorschein tritt, wenn wir Protein aus Eiweiß mit S^2O^2, um S^2O^2 reduciren.

---

*) Da bei dem Chlorit des Proteins pag. 193 weiter oben und später davon die Rede ist, daß C nicht austrete, sondern quantitativ beinahe vollkommen unverändert bleibe, wenn S wechselt, so ist kein anderer Fall möglich.

Digitized by Google

	Hühnereiweiß reducirt um SN^2H^4 u. $Ph^2N^2H^4$.			Protein aus Eiweiß reducirt um S^2O^2.
C	53,5	53,5	55,6	55,0
H	7,0	6,8	7,1	7,2
N	15,5	13,9	14,4	14,5
O	22,0	22,0	22,9	23,3
Ph	0,4			
S	1,6			
	100,0	96,2	100,0	100,0.

Die Uebereinstimmung, sehen wir, ist vollkommen.

Eiweiß aus Blutserum gibt wiederum vollkommen dasselbe. Das mittlere Resultat meiner Analyse des Eiweißes aus Blutserum, bei 130° getrocknet, ist (Scheik. Onderz. Deel III. pag. 385 und 386) (C = 75,12):

C 53,1
H 7,1.

Rüling fand für Eiweiß aus Serum bei 140° getrocknet (Annalen l. l. pag. 310):

C 53,1
H 7,0.

Auch hier findet demnach kein Unterschied Statt.

Ferner fand ich (N = 87,5):

N = 15,6
Ph = 0,3.

Der Schwefel betrug in meinen letzten Versuchen 1,08 %, und war durch Verbrennen mit Salpeter und kohlensaurem Kali bestimmt (Scheik. Onderz. Deel III. p. 460). Rüling erhielt durch Schmelzen mit Kali und Verbrennen mit Salpeter 1,3 % (Annalen l. l. p. 310).

Ich will sein Resultat für das wahre halten; Eiweiß aus Blutserum besteht demnach aus:

Digitized by Google

		Reducirt um $S^2N^2H^4$ u. $Ph^2N^2H^4$.	
C	53,4	53,4	55,1
H	7,1	6,9	7,1
N	15,6	14,4	14,8
O	22,3	22,3	23,0
Ph	0,3		
S	1,3		
	100,0	97,0	100,0.

Ehe wir in dieser Untersuchung weiter gehen, will ich es also für feststehend annehmen, daß die procentische Zusammensetzung des in jeder Bedeutung schwefelfreien Stoffes aus Protein von Eiweiß, aus Hühnereiweiß und Blutserum nach dem Versuch ist:

C	55,0	55,6	55,1
H	7,2	7,1	7,1
N	14,5	14,4	14,8
O	23,3	22,9	23,0.

Der Ausdruck, durch welchen diese Resultate vorgestellt werden, ist: $C^{36}H^{54}N^8O^{12} = C^{36}H^{50}N^8O^{10} + 2\,H^2O$.

Zu untersuchen, in wiefern dieser Ausdruck richtig ist, wird der Zweck eines Theils der folgenden Untersuchungen sein. Indessen erinnere ich schon hier daran, daß ein Protein, das 2,4 % S^2O^2 enthält, bezeichnet wird durch $5\,C^{36}H^{54}N^8O^{12} + S^2O^2$, während Eiweiß, wo nur Schwefel in die Formel aufgenommen ist, vorgestellt kann werden durch

$$5\,C^{36}H^{52}N^8O^{11} + 2\,SN^2H^4.$$

Schwefelfreies Protein.

	At.	berechnet
C	36	54,7
H	54	6,8
N	8	14,2
O	12	24,3.

Digitized by Google

Protein aus Eiweiß mit S^2O^2 = 1,6 %S.

	At.	berechnet
C	36	53,4
H	54	6,7
N	8	13,9
O	12	23,7
S^2O^2	0,2	2,3

Eiweiß.

	At.	berechnet
C	36	53,8
H	53,7	6,7
N	8,85	15,6
O	11	21,9
Ph	0,05	0,5
S	0,4	1,6

$= 20\ (C^{36}H^{52}N^8O^{11}) + 8\ SN^2H^4 + Ph^2N^2H^4.$

Kemp nennt dieß einen Kunstgriff (Ann. d. Chem. und Pharm. Octbr. 1846, pag. 106). Was Jeder thun kann, verdient diesen Namen nicht. Ich gebe der Sache keinen höhern Werth, als den, welchen man gewöhnlich empirischen Formeln beilegt. Spätere Forschungen können sie möglicher Weise umändern.

Nach dieser Vorstellungsweise besteht alsdann Eiweiß aus:

Sulphamid	3,2
Phosphamid	0,6
Proteinhydrat	96,2
	100,0.

Was die Uebereinstimmung anbetrifft zwischen der organischen Gruppe, aus C, H, N, O zusammengesetzt, die erhalten wird, wenn Eiweiß um SN^2H^4 und $Ph^2N^2H^4$ reducirt wird, und derjenige, wenn der Niederschlag aus der kalischen Eiweißlösung

Digitized by Google

um $S^2 O^2$ reducirt wird: so folgen weiter unten viele Beispiele von sehr verschiedenartigen Proteinverbindungen, aus welchen diese Uebereinstimmung deutlich werden wird. Daß in letzteren wirklich $S^2 O^2$ gefunden wird, ist oben mit annehmbaren Gründen belegt; es muß jetzt genauer untersucht werden, ob Gründe vorhanden, die erlauben, $SN^2 H^4$ in Eiweiß zu supponiren.

Beschreibung der Veränderung, die Eiweiß durch Kali und Chlor erleidet.

Es ist bekannt, daß Eiweiß, mit Kali von einer gewissen Concentration behandelt, und, wenn das Kali verdünnter ist, unter Mitwirkung einer erhöhten Temperatur, Ammoniak entwickelt. Hierbei wird das Eiweiß zugleich in der Weise zersetzt, daß in der Flüssigkeit essigsaures Bleioxyd eine Schwärzung hervorbringt. Ich habe mir früher vorgestellt, daß hierbei Schwefel austrete. Dies ist auch wirklich der Fall: es wird KS und $S^2 O^2$ KO gebildet, wie ich dieses Scheik. Onderz. Deel III. pag. 404 gezeigt habe. Aber in dieser Zersetzung allein ist die eigentliche Einwirkung des Kali's nicht begründet. Es müssen hier zwei Einflüsse unterschieden werden, die nicht zu trennen gewesen sein würden, wenn nicht der Unterschied zwischen Chlorit von Eiweiß und Chlorit von Protein erkannt worden wäre; wenn nicht festgestellt worden wäre, daß der nicht auf Silber reagirende Schwefel in dem Niederschlage aus der Kalilösung als $S^2 O^2$ enthalten wäre.

Chlor lange in Eiweiß geleitet, schlägt alles vorhandene Eiweiß nieder, der Niederschlag enthält allen Schwefel, jedoch in einer Form, in der er nicht auf Silber reagirt. In der

Digitized by Google

Flüssigkeit findet man Salmiak. Das Ammoniak ist daher die einzige Substanz, die gebildet worden und aus der Verbindung getreten ist*).

Unter Wasserſetzung ist nun $Cl^2 O^3$ gebildet, deßhalb auch $Cl^2 H^2$ entstanden und ist demnach der Salmiak hier entstanden aus $N^2 H^6 + Cl^2 H^2$.

Es ist also nur Ammoniak ausgetreten, der Stickstoff ist in der organischen Geuppe niedriger geworden, jedoch um eine so geringe Quantität, daß der Versuch keinen Aufschluß über den ausgetretenen Wasserstoff geben kann; der Kohlenstoff ist unverändert geblieben, der Schwefel gleichfalls, er hat aber andere Eigenschaften erlangt: das ist es, was in Verbindung mit der Ammoniakentwicklung bei der Einwirkung des Kali's in Anschlag gebracht werden muß.

Wird Oxamid mit Kali erwärmt, so entsteht Ammoniak und Oxalsäure; findet die Erwärmung mit Schwefelsäure Statt, so erhält man wieder Ammoniak und Oxalsäure. Ebenso verhält es sich mit allen Amiden.

Die ganze Einwirkung des Kali's und des Chlors auf Eiweiß ist erklärt, wenn darin Schwefelamid vorkommt. Beginnen wir mit dem Chlor. Es wird Ammoniak frei gemacht; der Schwefel bleibt quantitativ unverändert, er nimmt aber den Charakter einer Sauerstoffsäure von $S^2 O^2$ an, wie dieß aus der Einwirkung des Kali's hervorgeht. Deßhalb wird das Chlor hier scheidend wirken, das Sulphamid frei machen und aus $S^2 N^4 H^8 + H^4 O^2 = 2 N^2 H^6$ und $S^2 O^2$ erzeugen.

Das Ammoniak verbindet sich mit der Salzsäure, die unterschwefelige Säure mit dem Protein. Man findet in der Flüssigkeit keine Schwefelsäure, wenn man von schwefelsauren Salzen befreites Eiweiß angewendet hat.

---

*) Bulletin 1839. p. 402.

Digitized by Google

Die Analyse des Proteinchlorits gestattet keine andere Annahme, als daß darin $S^2 O^2$ vorkomme.

So einfach ist die Einwirkung des Kali's auf Eiweiß nicht: sie ist zweifach. $SN^2 H^4$ unter der Einwirkung von KO und $H^2 O$ liefert aus

$$S^2 N^4 H^8 + H^4 O^2 = 2 N^2 H^6 \text{ und } S^2 O^2,$$

wovon ersteres entweicht, letzteres sich theils mit Kali, theils mit dem Niederschlage, der sogleich mit Essigsäure erzeugt wird, vereinigt.

Hierin besteht ein Theil der Einwirkung, allein damit ist die Bildung des KS nicht erklärt. Eine beträchtliche Menge des Sulphamid muß selbst auf eine andere Weise zersetzt werden, denn es wird viel KS gebildet. — Diese Zersetzung findet ihre Erklärung, wenn wir die Flüssigkeit untersuchen, aus der der Niederschlag mit Essigsäure abgeschieden worden ist. Sie enthält viel Protein aufgelöst; Protein jedoch, das weniger $S^2 O^2$ enthält, als der Niederschlag, selbst bis zu der Hälfte weniger, nämlich als Schwefel = 0,8 %.

Ein Theil $S^2 O^2$ tritt deßhalb nicht mit Protein in Verbindung, sondern verbindet sich mit KO zu $S^2 O^2 KO$. Eine bekannte Eigenschaft des Hyposulphite besteht nun darin, in der Wärme zersetzt zu werden. $S^2 O^2 Ca O$ wird über 60° in $SO^2 Ca O$ und S verwandelt. Unterschwefeligsaures Kali mit einem Ueberschuß von Kali erwärmt, wird jedoch nicht in Schwefelkalium verwandelt, weßhalb die Entstehung des KS als die Folge einer unregelmäßigen Zersetzung betrachtet werden muß.

Bei dieser Reaction hat man demnach nur in einer Nebenzersetzung ein Zeichen der sogenannten Entschwefelung. Sie könnte sehr wohl nicht stattfinden und die sogenannte Entschwefelung doch vor sich gehen. Ja, ich zweifele nicht daran, daß es eine bestimmte Lauge und bestimmte Temperatur gibt,

Digitized by Google

wobei nur $S^2 O^2$ und $N^2 H^6$ gebildet wird und kein KS entſteht. —

Wie dem auch ſei: die normale Zerſetzung liefert $N^2 H^6$ und $S^2 O^2$; die anomale KS, ſowie die normale Zerſetzung von $C^4 H^6 O^3$, Na O — $C^3 H^6 O$ und CO^2 Na O liefert, während inzwiſchen viele Nebenprodukte dabei erzeugt werden. Das Kalium, das eine ſo ſtarke Verwandtſchaft zu S hat, muß nothwendig die geregelte Zerſetzung des $SN^2 H^4$ ſtören.

Aber, könnte man ſagen, dieß iſt alles reine Spekulation; ſelbſt nicht einmal die Exiſtenz des $SN^2 H^4$ iſt bewieſen. Ich antworte hierauf: alle Analyſen und alle Reaktionen beſtätigen dieſe Vorſtellung, oder vielmehr aus allen Analyſen und allen Reaktionen läßt ſich nichts anderes ableiten, als eine Verbindung von $SN^2 H^4$ mit Protein, nämlich was den Schwefel anbetrifft.

Und was die Exiſtenz des $SN^2 H^4$ anbetrifft: ſo braucht das iſolirte Beſtehen dieſer Gruppe nicht bewieſen zu werden, um die erwähnte Vorſtellung zu bewähren.

Wir beſitzen inzwiſchen Mittel, darnach zu ſtreben, $SN^2 H^4$ zu bereiten. 2 ($C^2 N^2 H^4 O^2$), das iſt 2 aeq. Oxamid, und $S^2 O^2$, KO + KO drücken aus 2 ($C^2 O^3$, KO) + 2 $SN^2 H^4$. Auf dieſe oder ähnliche Weiſe muß es glücken, Sulphamid darzuſtellen. Ich habe gegenwärtig nicht darnach geſtrebt, weil es den Werth der Hauptſache nicht erhöht, Sulphamid in iſolirtem Zuſtand darzuſtellen. Worauf es hier ankommt, iſt: 1) die Ammoniakentwicklung, ſobald der Schwefel eine andere Form annimmt; 2) die Veränderung der Form der Schwefelverbindung, nämlich die Veränderung, in der die Verbindung nicht auf Silber und Blei reagirt; 3) das Entſtehen der Formveränderung der Schwefelverbindung durch Kali, Chlor, ſchwefelige Säure (ſiehe weiter unten); 4) die vollſtändige Uebereinſtimmung in C H N O, nach der Reduction von $S^2 O^2$ oder

Digitized by Google

SN^2H^4; 5) die Möglichkeit, den Schwefelgehalt durch Mittel zu erhöhen, wodurch S^2O^2 angeboten wird; 6) die bekannte Reaction der Amide im Allgemeinen, die hier aus 2 (SN^2H^4, H^2O) kein anderes Produkt als S^2O^2 und $2\,N^2H^6$ liefert; 7) die Verminderung des N, die Erhöhung des O, das Unveränderbleiben des S in dem Niederschlag.

Es bleibt ein Punkt übrig, der noch Erwägung erheischt, nämlich: ist in dem Protein der Schwefel, der nicht auf Silber reagirt, in der That als S^2O^2 enthalten, oder ist er darin als SO^3 oder SO^2 zugegen?

Für Schwefelsäure spricht kein einziger Grund; für schwefelige Säure können einige Gründe angeführt werden, weil viele Verhältnisse, denen Eiweiß bei der sogenannten Entschwefelung ausgesetzt ist, ebenso gut Veranlassung zum Entstehen von SO^2, als von S^2O^2, geben können. Ich habe jedoch aus erwähnten Ursachen S^2O^2 als die richtige Vorstellung gewählt. Jedenfalls ist es eine Oxy-Schwefelverbindung, und alles deutet darauf hin, S^2O^2 und keine andere anzunehmen.

Wäre es SO^2, so würden die analytischen Resultate geringen Unterschied liefern. Z. B.:

Protein mit SO^2 (p. 202).		reducirt um SO^2.
C 53,7	53,7	55,5
H 7,0	7,0	7,2
N 14,2	14,2	14,7
O 23,5	21,9	22,6
S 1,6		
100,0	96,8	100,0.

Schwieriger ist es, in Betreff des Phosphamids schlagende Beweise zu geben. Wird $Ph^2N^2H^4$ durch H^2O zersetzt, so entsteht N^2H^6, welches entweicht, und Ph^2O, die

Digitized by Google

in der Flüſſigkeit zurückbleibt. Es iſt mir keine Reaction bekannt, durch welche letztere unter den Umſtänden, worunter dieſe unterphosphorige Säure hier frei wird, nachzuweiſen iſt.

Die Gründe, auf welchen die Meinung beruht, daß der Phosphor hier dieſelbe Stellung einnimmt, wie der Schwefel, würden äußerſt ſchwach ſein, wenn nicht Legumin hierbei in Betracht käme. 0,4 % Phosphor verurſachen in dem Verſuch keinen Unterſchied in dem Stickſtoff- oder Waſſergehalt, weßhalb hinſichtlich des Eiweißes und Fibrins der Beweis nicht geliefert werden kann, daß der Phosphor darin als Phosphamid angetroffen wird. Ich habe dies von Legumin durch Induktion auf Albumin und Fibrin übergetragen, und verſchiebe deßhalb die Abhandlung dieſes Punktes, bis daß Prof. Norton, der im hieſigen Laboratorium mit Legumin beſchäftigt iſt, ſeine Analyſen des Legumins veröffentlicht haben wird.

Inzwiſchen haben wir für Fibrin und Albumin einige Gründe, die Erwähnung verdienen.

Vorerſt iſt der Phosphor, den dieſelben enthalten, zweifacher Natur; er iſt theilweiſe als Phosphorſäure, verbunden mit Kalk, darin enthalten. Durch Salzſäure kann die Phosphorſäure entfernt und auch die Quantität derſelben beſtimmt werden. Auf keine Weiſe erhält man jedoch durch die Zerſetzung des Eiweißes oder Fibrins mit Salzſäure die Menge Phosphorſäure, die die Zerſetzung mit Salzpeterſäure liefert. Ein Theil Phosphor iſt deßhalb nicht als Phosphorſäure darin vorhanden.

Allein er kann nun noch für alles andere, nur nicht für Phosphamid gehalten werden. Es findet ſich jedoch eine Reaction, die Erwähnung verdient, nämlich die Entwickelung von Phosphorwaſſerſtoffgas bei der Präcipitation des Proteins aus der Kalilauge vermittelſt Eſſigſäure. Dieſe Entwickelung iſt, wiewohl ſchwach, doch unverkennbar. Sie findet auch während

Digitized by Google

der ganzen Periode der Sulphamidzerſetzung ſtatt und hält gleichen Schritt mit der Entwickelung des Schwefelwaſſerſtoffgaſes. Rührt ſie wirklich von Sulphamid her, ſo iſt ſie Folge einer ſecundären Zerſetzung und ebenſo wie die von Schwefelwaſſerſtoffgas nicht von einer urſprünglichen.

Bei Legumin wird dieſer Punkt genauer behandelt werden. In demſelben kommt die größte Menge Phosphor vor und es muß deßhalb die am ſtärkſten ſprechenden, treffendſten Gründe liefern.

Weidenbuſch hat behauptet, daß aller Phosphor in den eiweißartigen Körpern darin an Kalk als Phosphorſäure gebunden ſei (Ann. d. Chem u. Pharm. März, 1847). Es iſt leicht, das Gegentheil hiervon nachzuweiſen, obſchon man erkennen muß, daß die Beſtimmungen ſolcher geringen Quantitäten Phosphors noch größeren Schwierigkeiten unterworfen iſt, als die Beſtimmungen ſehr kleiner Mengen Schwefels in dieſen Körpern. Ich muß alſo auf die Möglichkeit aufmerkſam machen, daß der Phosphorgehalt, bei Anwendung einer beſſern Methode, als die gegenwärtig bekannte, eine, wiewohl auch dann nur geringe, Abänderung erleiden mag.

Einwirkung der ſchwefeligen Säure auf Eiweiß.

Die Reaction des Eiweißes auf Silberblech und auf Bleiſalze unter dem Einfluß der Wärme und der Alkalien kann, außer durch Kali und die atmoſphäriſche Luft, auch durch Chlor vernichtet werden. Schwefelige Säure bewirkt daſſelbe.

Es wurde coagulirtes Hühnereiweiß in ſehr verdünnter

Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst, so daß keine Reaction von H^2S entstand, und essigsaures Bleioxyd, zu einem Theil der Flüssigkeit tropfenweise zugesetzt, nicht die mindeste Färbung hervorbrachte. In die nach einigen Tagen vollendete Auflösung wurde SO^2 geleitet; der Niederschlag wurde in der SO^2 enthaltenen Flüssigkeit während 14 Tagen in einer zugestopften Flasche stehen gelassen, dann abfiltrirt, ausgewaschen und bei 120° getrocknet. Jede Reaktion auf Silberblech war verschwunden.

1,008 gab 0,163 Ba O, SO^3 oder

$$S = 2{,}22\,\%.$$

Ziehen wir hiervon 1,6 % S, das ist, die ursprünglich in Eiweiß enthaltene Menge, ab, so bleibt eine Quantität von 0,6 % S übrig, die von der schwefeligen Säure herrührt. Es läßt sich nicht bestimmen, auf welche Weise der Schwefel in dieser Verbindung enthalten ist. Ich erwähne das Mitgetheilte nur, weil die Reaction des ursprünglichen Schwefels auf Silberblech durch die schwefelige Säure verschwindet und deßhalb SN^2H^4 von SO^2 zersetzt wird. Die Flüssigkeit enthielt Ammoniak.

Da kein einziger Grund vorhanden, Schwefelammonium in Eiweiß anzunehmen, so bleibt uns nichts übrig, als Sulphamid; indem die schwefelige Säure im Stande ist, dieses zu zersetzen, so stimmt auch diese Reaction vollständig mit den analytischen Resultaten überein, wobei N vermindert wird, O zunimmt und S unverändert bleibt, während die kleine Differenz im H, wenigstens bei Eiweiß, unmerklich ist.

Digitized by Google

Schnelle Bereitungsweise von Protein mit $S^2 O^2$.

Da wir nun wissen, daß aus Eiweiß unter dem Einflusse eines Alkalis und erhöhter Temperatur, unter der Einwirkung der Luft und nach der Präcipitation mit Essigsäure, Protein erhalten wird, Protein mit einer Menge $S^2 O^2$, aber damit in veränderlichen Quantitäten verbunden, ist es wünschenswerth eine Methode kennen zu lernen, durch welche wir eine bestimmte Verbindung und in kürzerer Zeit erzielen können. Dieß geschieht vermittelst schwefeliger Säure. Man löst Eiweiß in einer Lauge von $\frac{1}{200}$ in der Wärme auf, und nachdem die Flüssigkeit, nach der vollkommenen Auflösung des Eiweißes 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbade erhalten, die stärkste Schwefelreaction auf essigsaures Blei zeigt, leitet man in diese noch warme Masse solange SO^2, bis ein wenig Protein gefällt wird. Man filtrirt dieß warm ab, wodurch man eine vollkommen helle, farblose, schnell filtrirende Flüssigkeit erhält, aus der man mit Essigsäure Protein niederschlägt; es enthält alsdann gerade 2,4% $S^2 O^2$. Die von dem erhaltenen Protein abfiltrirte Flüssigkeit kann zu denselben Zwecken dienen, wie diejenige, die erhalten wird, wenn die Kalilauge lange der Luft ausgesetzt worden ist; sie enthält indessen schwefeligsaures Kali.

Das nach dieser Methode dargestellte Protein mit 2,4% $S^2 O^2$ hat eine rein weiße Farbe und ist in keiner Hinsicht verschieden von dem Protein, das ich in der Scheik. Onderz. Deel III. p. 439 als schwefelhaltiges Protein erwähnt habe.

Alle Eigenschaften dieses Proteins mit $S^2 O^2$ kommen mit

den allgemeinen Eigenschaften, die den eiweißartigen Körpern eigenthümlich sind, überein. Nachdem es mit Alkohol ausgekocht ist, ist es darin beinahe unlöslich, ebenso in Wasser; unlöslich in Aether u. s. w.; mit einem Worte: es besitzt alle Eigenschaften, die ich daran vor neun Jahren gefunden und die ich vergangenes Jahr Scheik. Onderz. Deel III. pag. 400 noch einmal wiederholt habe, nicht eine einzige ausgenommen. Mit Eiweiß hat es die größte Uebereinstimmung, indem in den meisten Versuchen, Eiweiß dafür genommen werden kann. Die geringen Mengen $S^2 O^2$ in Protein und $SN^2 H^4$ und $Ph^2 N^2 H^4$ in Eiweiß ändern die meisten Eigenschaften nicht; nur die, welche von diesen drei Körpern geradezu abhängen, werden darin unterschieden.

Aus denselben Gründen zeigen alle eiweißartigen Körper die allgemeinen Eigenschaften des Proteins in Verbindung mit 2,4% $S^2 O^2$, wie z. B. Fibrin, Cahein ꝛc., oder auch Haare, Horn ꝛc. Die allgemeinen Eigenschaften sind bedingt durch das Gelbwerden der mit Salpetersäure benetzten Substanzen, die violette Färbung mit Salzsäure, die Einwirkung der Schwefelsäure, des Chlors, Kali's ꝛc. ꝛc.

Selbst ein Unterschied in der Quantität $S^2 O^2$ bis $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$, veranlaßt keine merkbare Veränderung in den allgemeinen Eigenschaften des Proteins.

In Alkohol auflösliche, mit dem Protein gefällte Substanz.

Bei der gewöhnlichen Bereitungsweise des Proteins mit $S^2 O^2$ aus Eiweiß, wird zu gleicher Zeit ein in Alkohol löslicher Stoff mit niedergeschlagen. Bei dem Käsestoff ist die

Menge davon beträchtlich, aber auch bei Eiweiß ist eine solche Quantität zugegen, daß die Natur derselben erkannt werden muß. Besonders bemerkt man diese Substanz in größerer Menge, wenn die Lauge zur Proteinbereitung concentrirt angewandt wird. Concentrirte Lauge bewirkt, daß das Protein in kochendem Alkohol zusammenklebt, nach dessen Entfernung es körnig, zusammenhanglos zurückbleibt. Im kochenden Alkohol ist diese Substanz auflöslich, beim Erkalten scheidet sie sich größtentheils wieder daraus ab, doch bleibt in dem kalten Alkohol eine ziemlich große Menge aufgelöst. Die kochendheiße alkalische Auflösung dieser aus Eiweißprotein erhaltenen Substanz, hinterläßt beim Abdampfen einen Stoff, der, nachdem er durch Aether von anhängendem Fett befreit worden, die allgemeinen Eigenschaften des Proteins zeigt.

Von Salpetersäure wird er in Xanthoproteinsäure verwandelt und gibt mit Salzsäure die violette Substanz Bourdois und Caventou's.

Flüssigkeit, aus der Protein niedergeschlagen worden, bei Behandlung des Eiweißes mit warmer Kalilauge.

Die helle Flüssigkeit, die bei der Behandlung von Eiweiß mit warmer Kalilauge, nach der Präcipitation des Proteins zurückbleibt, enthält verschiedenartige Substanzen. Zuerst eine in Wasser lösliche organische Substanz, die die allgemeinen Eigenschaften des Proteins besitzt (durch Salpetersäure gelb, durch Salzsäure violett, durch Cyaneisenkalium gefällt zu werden ꝛc.) Sie enthält weniger $S^2 O^2$ als Protein. Leitet man Chlor in die Flüssigkeit, so erhält man vollkommen die-

ſelbe organiſche Gruppe, diejenige, die der Niederſchlag mit Eſſigſäure darſtellt (ſiehe weiter unten). Die Quantität des durch Chlor bewirkten Niederſchlags iſt um ſo größer, jenachdem man, bei der Entſchwefelung mit einer concentrirteren Lauge, weniger Niederſchlag mit Eſſigſäure erhalten hat.

Die in der Flüſſigkeit vorhandene, proteinartige, organiſche Subſtanz iſt jedoch keine einfache Verbindung. Wenn man nämlich, die von Eſſigſäure ſauere Flüſſigkeit mit Kali ſättigt und eſſigſaures Kupfer zuſetzt, ſo erhält man nur einen verhältnißmäßig geringen Niederſchlag; er iſt viel geringer als derjenige, den Chlor erzeigt. Scheidet man den Kupferniederſchlag ab, ſo bewirkt Kali dennoch in der kupferhaltigen Flüſſigkeit keinen neuen Niederſchlag; die Flüſſigkeit bleibt klar und wird violett, als wenn man Traubenzucker mit einem Kupferſalze gemengt, mit Kali vermiſcht hätte, eine Reaktion, die Leimzucker vollkommen in derſelben Weiſe zeigt.

Salze des Proteins und der Proteinverbindung.

Da nun die Zuſammenſetzung des Eiweißes beſſer bekannt iſt, iſt leicht der Unterſchied zwiſchen den Salzen des Proteins, als baſiſchen Körper und Eiweiß feſtzuſtellen. Sie nähern ſich in vieler Hinſicht, ſind aber doch nicht dieſelben Subſtanzen. Man erkennt ſie an der Abweſenheit oder der Gegenwart der Schwefelreaktion auf Silberblech. Die Quantität $S^2 O^2$, die in den Proteinſalzen vorkommt, iſt verſchieden, jenachdem die Quelle des Proteins verſchieden iſt. Sie kann zuweilen Einfluß auf die Zuſammenſetzung ausüben, aber ſehr oft iſt ſie ganz unbedeutend. — Die Eigenſchaften

Digitized by Google

der Proteinsalze und der Eiweißsalze sind beinahe dieselben, sie zeigen nämlich die allgemeinen Eigenschaften der eiweißartigen Körper.

Ich habe früher den Unterschied zwischen Verbindungen des Proteins mit Säuren und des Eiweißes mit Säuren zu wenig berücksichtigt und will jetzt diesen Unterschied andeuten und sogleich die Resultate meiner alten Versuche nach der gegenwärtig dem Protein beigelegten Formel reduciren.

Aus einer großen Anzahl von Versuchen ist es hervorgegangen, daß Eiweiß die zweifache Rolle einer Säure und einer Basis spielt. Die Quantität der Basis jedoch, mit der es sich verbinden kann, ist äußerst gering und es ist deßhalb, weil diesen Verbindungen so vielerlei verunreinigende Substanzen anhängen, für jetzt undenkbar, reine Albuminate der Metalloxyde darzustellen. Protein kann ebensowenig vollkommen von fixen Stoffen befreit werden, weßhalb ich es nicht versucht habe, die Salze zu analysiren, in denen Protein die Rolle einer Säure einnimmt. — Indessen lassen sich dieselben leicht bereiten. Eine Proteinlösung in Kali oder Ammoniak liefert mit Kupfer-, Blei-, Silbersalzen ꝛc. reichliche Niederschläge, in denen jedoch nur wenig Metallbase, nämlich 2—3% enthalten ist *).

*) Ebenso verhält es sich mit Schwefelmetallen. Wendet man bei der Proteinbereitung Metallsalze oder Oxyde, oder Metalle, z. B. Eisen, Blei, Kupfer, Silber, oder deren Oxyde und Salze, an, so werden sie zum Theil in Schwefelmetalle verwandelt, von welchen letztern ein Theil in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt (s. p. 193 weiter oben). Die Menge davon ist sehr gering, aber bemerkbar. Bei Anwendung von Kupfer bewirkt das Schwefelmetall, das in einem Minimum in der Kali-Proteinlauge aufgelöst ist, eine bemerkenswerthe Farbenabänderung nach 2 bis 3 Tagen; die Flüssigkeit wird nämlich sehr schön dunkelviolett. Um diese Flüssigkeit zu erhalten, digerire man Eiweiß mit einer verdünnten Kalilauge und Kupferfeile auf dem Wasserbade, filterire das

Digitized by Google

Durchaus verschieden verhalten sich die Säuren. Einige derselben verbinden sich mit Protein in solcher Menge, daß man bei der Analyse diesen Verbindungen Vertrauen schenken kann. — Diese Salze können bis jetzt nicht völlig frei von S^2O^2 erhalten werden, allein wir kennen doch einige, die diese Säure in einer so äußerst geringen Menge enthalten, daß derjenige, der diese Salze als unreine Körper verwerfen wollte, als Körper, die unserer Untersuchung unwürdig wären, nicht wenig aus der Wissenschaft streichen müßte. Man gebe sich nur Rechenschaft von die Quantität S^2O^2, die darin enthalten ist. — Es kann nicht bezweifelt werden, daß diese S^2O^2 einen Theil der organischen Gruppe sättigt, allein wir dürfen sehr wohl Zweifel daran hegen, daß sie zum Theil die Stelle einer Säure einnehme, sodaß z. B., wenn Protein mit Gerbsäure gesättigt wird, das Protein vertheilt sei zwischen der Gerbsäure und der unterschwefeligen Säure. Es ist schwer, hierüber eine auf Versuche gegründete Entscheidung zu geben; was jedoch davon zu halten ist, wird aus dem Folgenden weiter unten klar werden.

Die Sättigungscapacität des Eiweißproteins und des Eiweiß selbst ist beinahe vollkommen gleich. Ist Protein aus Eiweiß mit S^2O^2 gesättigt, das heißt, hat es davon so viel aufgenommen, als es kann — und dieß beträgt 2,4% — so ist beinahe kein Unterschied in der Sättigungscapacität des

---

Schwefelkupfer ab und lasse die Flüssigkeit an der Luft stehen. Sehr bald nimmt die Flüssigkeit die genannte Farbe an, deren Natur ich nicht weiter verfolgt habe.

Einige basische Salze werden auch von Protein oder dessen Verbindungen in einem Minimum aufgenommen, z. B. phosphorsaurer Kalk u. s. w. Alle diese Verbindungen sind beschwerlich von Protein zu trennen, doch wenige so schwer, wie Sulphamid oder unterschwefelige Säure.

Digitized by Google

Eiweißes und eines solchen mit $S^2 O^2$ gesättigten Proteins, bemerkbar, weil dieser Unterschied unbedeutend ist*).

Ich will einige Salze des Proteins von Eiweiß und auch von Fibrin u. s. w. abhandeln und dieselben in das Licht stellen, in denen sie stehen müssen.

Schwefelsaures Protein und schwefelsaures Eiweiß.

Die genaue Bestimmung der Schwefelsäure, die sich mit Protein oder Eiweiß verbindet, ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, weil man nicht genau die Menge $S^2 O^2$ in Protein und $S N^2 H^4$ in Eiweiß kennt, die nach der Einwirkung der Schwefelsäure damit verbunden bleibt. Man kann daher nur annähernd das Aequivalentgewicht des Proteins aus Eiweiß aus dieser Schwefelsäureverbindung ableiten. Allein da $S^2 O^2$ sehr schwer von der organischen Gruppe zu trennen ist und der Schwefel des $S N^2 H^4$, als Schwefel zurückbleibt, wenn man die Substanzen nicht zu lange oder nicht zu stark mit Salpetersäure zersetzt, so läßt sich schwefelsaures Protein oder schwefelsaures Eiweiß, mit Salpetersäure in der Weise zersetzen, daß die Flüssigkeit nur die präexistirende Schwefelsäure, und nicht die, welche neu gebildet werden könnte, enthält. Am besten ist es jedoch die schwefelsaure Verbindung mit Salzsäure zu zerlegen.

Ich erhielt dann auch bei der Analyse von Albuminsulphat**),

---

*) $S^2 N^4 H^6 = 800 : S^2 O^2 = 600$.

**) Diese, fälschlich Sulpho-Proteinsäure genannte Verbindung ist erwähnt Bulletin 1838, p. 119.

Digitized by Google

Krystallinsulphat *) und von Kaseinsulphat **) Resultate, die sich einander sehr nähern.

Man bereitet diese Verbindungen, indem man die getrockneten Substanzen mit reinem SO^3, H^2O anrührt, damit einige Stunden in Berührung läßt und mit Wasser niederschlägt und den erhaltenen Niederschlag auswäscht.

Die Zusammensetzung der drei genannten Substanzen, aus meinen frühern Versuchen abgeleitet ist die folgende: ($C = 75{,}12$; $N = 87{,}5$.)

Albuminsulphat.	
C	50,1
H	6,9
N	14,9
OS	19,8
SO^3	8,3.

Die Zusammensetzung von Krystallinsulphat zeigt:

8,63 % SO^3.

Kaseinsulphat, mit Salzsäure zersetzt und demnach frei von Schwefelsäure, die von SN^2H^4 herrühren könnte, gab:

8,45 % SO^3.

Die Unterschiede nun in der Zusammensetzung des Eiweißes, des Krystallstoffes und Käsestoffes sind unbedeutend und üben keinen Einfluß auf den gefundenen Schwefelsäuregehalt aus. Die Quantität von 8,5% SO^3 hängt demnach von dem Protein, das in all diesen Körpern vorhanden ist, ab und wird hier nur in unbemerkbarem Maaße durch die kleinen Unterschiede in dem Gehalte von SN^2H^4, der in diesen drei Substanzen nicht vollkommen derselbe ist, modifizirt.

*) Bulletin 1839, p. 195.

**) Ebendas. p. 11.

Digitized by Google

Berechnen wir nun die Zusammensetzung des schwefelsauren Eiweißes nach der gegenwärtig dem Eiweiß beigelegten Konstitution, so erhalten wir, nach der Formel $C^{36} H^{50} N^8 O^{10} + (0{,}4\ SN^2 H^4) + SO^3, H^2 O$ (die geringe Menge Phosphamid ist hier nicht ausgedrückt) eine Quantität von

$$9{,}1\%\ SO^3.$$

Die Zusammensetzung einer solchen Verbindung ist alsdann:

	At.	berechnet.
C	36	49,3
H	53,6	6,1
N	8,8	14,0
O	11	20,0
S	0,4	1,5
SO^3	1	9,1
		100,0.

Die bei der Analyse erhaltene Menge Schwefelsäure fiel zu niedrig aus, und in Folge davon C H N zu hoch; allein ich brauche mich hierin meiner alten Versuche nicht zu schämen.

Ein **sulpho-albuminas argenti** und ein **sulpho-caseas argenti** *) gaben:

$$\left.\begin{matrix} SO^3 & 6{,}3 \\ Ag\,O & 19{,}7 \end{matrix}\right\} \%$$

also Quantitäten, die sich an das jetzt hiervon zu Erwähnende, anschließen.

Nur der Name dieser Verbindungen muß verändert werden; was Sulpho-Proteinsäure genannt wurde, muß Albuminsulphat, Kaseinsulphat, Krystallinsulphat ꝛc. genannt werden.

Um die Verbindung des Proteins mit SO^3 darzustel-

*) Bulletin 1839, p. 17.

Digitized by Google

len, wurde Eiweißprotein, worin 1,6% S als S^2O^2 enthalten, in reines SO^3, H^2O gebracht, damit vierundzwanzig Stunden lang, unter zeitweiligem Umrühren in Berührung gelassen, nach welcher Zeit die Substanz vollständig zu einer gelblichen dicken Flüssigkeit aufgelöst worden war. Darauf wurde sie in eine reichliche Menge Wassers entleert, wodurch sie fast weiß niedergeschlagen wurde; der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt; die davon sehr leicht ablaufende, wasserhelle Flüssigkeit, enthält fast keine organische Substanz in Auflösung. Beim Abdampfen schwärzt sich diese Flüssigkeit sehr wenig; die organische Verbindung ist daher in dem säurehaltigen Wasser beinahe ganz unauflöslich; der Niederschlag wurde zuerst mit Wasser, darauf mit Alkohol so lange ausgewaschen, bis Chlorbarium in der Flüssigkeit keine Trübung mehr verursachte, worauf er bei 130° getrocknet wurde. Er stellte ein weißes, in Alkalien auflösliches Pulver dar und verhielt sich wie schwefelsaures Eiweiß.

0,994 gab 0,144 Ba O, SO^3
0,680 „ 1,294 CO^2 und 0,398 H^2O.

	gefunden	At.	berechnet
C	51,9	36	52,1
H	6,5	54	6,4
N		8	13,5
O		12	23,2
SO^3	5,0	½	4,8.

Es ist unzweifelhaft, daß hier S^2O^2 ausgetreten ist. Die ganze Quantität des schwefelsauren Baryts betrug so viel, daß sie 1,99% S voraussetzt. Die Verbindung enthielt nur 1,6% S als S^2O^2, deßhalb würden nur 0,33% S als SO^3 = 0,49% SO^3 hinzugetreten sein, wenn nicht S^2O^2 ausgetreten wäre. Diese Abscheidung kann nicht bezweifelt werden

Digitized by Google

und es muß demnach aller hier gefundener S als SO^3 betrachtet werden. Die Menge derselben beträgt nur ½ aeq. auf 1 aeq. Proteinhydrat, die neutrale Verbindung ist also unter dem Auswaschen in eine basische umgewandelt worden; die chlorige Säure und Gerbsäure gestatten es nicht das Aequivalentgewicht des Proteins zu verdoppeln. Ich bezeichne deßhalb die erwähnte schwefelsaure Verbindung mit

$$2\,(C^{36}\,H^{54}\,N^8\,O^{12}) + SO^3.$$

Aus der Analyse ist nicht hervorgegangen, ob ½ aeq. Wasser durch das ½ aeq. Schwefelsäure verdrängt worden ist.

Salzsaures Eiweiß und salzsaures Protein.

Setzt man zu einer Eiweiß-, Fibrin- oder Caseinlösung ꝛc. Salzsäure, Schwefelsäure ꝛc., so fällt eine Verbindung des organischen Stoffes mit der angewandten Säure nieder. Früher habe ich zwei dieser Verbindungen, nämlich die Verbindung mit Salzsäure und mit Schwefelsäure *) untersucht. Verändern wir die Namen, so haben wir in diesen Analysen einen wahren Ausdruck für die Zusammensetzung dieser Körper, von salzsaurem Eiweiß und schwefelsaurem Eiweiß.

In der salzsauren Verbindung (die ebenso wie die schwefelsaure mit Alkohol ausgewaschen werden muß) fand ich in 100 Th. $Cl^2\,H^2$ 3,66 — 3,80; mit 100 Th. im Mittel 3,9 und nach C 75,12 berechnet:

C 50,6
H 6,8.

---

*) Bulletin 1839, p. 21.

Digitized by Google

In der schwefelsauren Verbindung:

SO^3 4,17 %; mit 100 Th. 4,3

und

C 50,7

H 6,7.

Diese Verbindungen sind unter Verhältnissen entstanden, unter denen ein Ueberschuß von Säure zugegen war; nichts desto weniger ist nur wenig Säure mit der organischen Gruppe in Verbindung getreten.

Vergleichen wir diese Quantität mit der der unterschwefeligen Säure, die als Maximum mit dem Protein verbunden werden kann, nämlich mit 2,4 % oder mit 100 Theilen 2,5, was mit 1,6 % S übereinstimmt, so sehen wir, daß die erwähnten Quantitäten Salz- und Schwefelsäure gerade das Doppelte betragen; nämlich:

$2{,}5\ S^2O^2 : x = 600 : 455{,}5$

$x = 1{,}81\ Cl^2H^2 = \frac{1}{2}$ von 3,8.

$2{,}5\ S^2O^2 : x = 600 : 500$

$x = 2{,}1\ SO^3 = \frac{1}{2}$ von 4,2.

Die dargestellten schwefelsaure und salzsaure Verbindungen sind aber Verbindungen des Eiweißes, nicht des Proteins; aber die Sättigungscapacität dieser Substanzen ist so wenig verschieden, daß wir hier diese Differenz nicht bemerken können.

Die Zusammensetzung der genannten schwefelsauren Verbindung ist demnach:

5 aeq. Eiweiß und 2 aeq. Cl^2H^2;

die der schwefelsauren Verbindung:

5 aeq. Eiweiß und 2 aeq. SO^3;

beide in Hydratform.

Digitized by Google

Gerbsaures Eiweiß und gerbsaures Protein.

Wir müssen, ebenso wie wir eine Verbindung der Schwefelsäure mit Eiweiß und mit Protein unterschieden haben, auch bei allen andern Säuren diesen Unterschied festhalten.

Tröpfelt man in eine Verbindung des Proteins mit $S^2 O^2$ Gerbsäure, so erhält man gerbsaures Protein, in welchem die ganze Menge $S^2 O^2$ enthalten ist; setzt man Gerbsäure zu Eiweiß, so erhält man gerbsaures Eiweiß; in eine Fibrinlösung gerbsaures Fibrin ꝛc., welche Verbindungen also $SN^2 H^4$ enthalten.

Es muß deßhalb der Name der Verbindungen, die ich früher analysirt habe und die dadurch bereitet waren, daß Gerbsäure in Eiweiß getropft wurde, geändert werden*).

			At.	berechnet.
C = 75,12	C 54,2	53,4	54	53,9
N = 87,5	H 5,6	5,7	67,6	5,6
	N 10,5		8,8	10,2
	O		22	29,2
	S		0,4	1,1
				100,0

$$= C^{36} H^{50} N^8 O^{10} + (0{,}4\ SN^2 H^4) + H^2 O + C^{18} H^{10} O^9 + 2\ H^2 O.$$

Das ist Eiweiß mit Gerbsäure, die 1 aeq. Wasser gegen 1 aeq. Eiweiß ausgetauscht hat. Der darin vorkommende Schwefel reagirt auf Silber.

Diese alten Versuche sind demnach wiederum nicht zu verwerfen, nur ihre Bedeutung erleidet eine Veränderung.

*) Bulletin 1839. p. 18.

Digitized by Google

Ich habe jetzt ein gerbsaures Protein mit S^2O^2 bereitet, indem ich zu der Flüssigkeit (die man erhält, wenn man schwefelige Säure durch die Kalilauge leitet, die mit Eiweiß erwärmt worden, und filtrirt, nachdem man erst ein wenig Protein ausgefällt hat) Gerbsäure zusetzte. Die Flüssigkeit enthielt demnach noch die durch Essigsäure fällbare, sowie die dadurch nicht fällbare organische Substanz. — Es wurde ungefähr die Hälfte des organischen Stoffes ausgefällt und der Niederschlag abfiltrirt, A.; zu dem Filtrat wurde auf's Neue Gerbsäure, und zwar jetzt im Ueberschuß, zugesetzt und der Niederschlag gleichfalls abfiltrirt, B.

A. 0,406 aschenfrei gaben 0,802 CO^2.
0,747 gaben 64 CC feuchten N bei 12° und 757,8 mm.
0,960 gaben 0,069 Ba O, SO^3.

	gefunden	At.	berechnet
C	53,9	54	54,2
H		66	5,5
N	10,1	8	9,4
O		22	29,3
S^2O^2	1,5	0,2	1,6.

Dieß stellt vor:

$(C^{36}H^{52}N^8O^{11} + 0{,}2\,S^2O^2) + C^{18}H^{10}O^9 + 2\,H^2O.$

B. 0,530 aschfrei gab 1,027 CO^2 und 0,234 H^2O.
0,652 gab 28,5 CC feuchten N bei 12° C u. 757,8 mm.
1,021 gab 0,032 Ba O, SO^3.

	gefunden	At.	berechnet
C	52,90	90	52,1
H	4,91	98	4,8
N	5,22	8	5,5
O	36,32	46	36,1
S^2O^2	0,65	0,15	0,5

oder $(C^{36}H^{52}N^8O^{11} + 0{,}15\,S^2O^2) + 3\,(C^{18}H^{10}O^9 + 3\,H^2O.$

Die Quantität Schwefel beträgt hier 0,43 %; sie ist geringer als jene der vorhergehenden Verbindung, in der eine gleich große Menge enthalten ist, wie in Eiweiß; in beiden jedoch ist der Schwefel in der Form enthalten, in welcher er nicht auf Silber reagirt.

Protein verbindet sich deßhalb, ebenso wie Leim, mit verschiedenen Quantitäten Gerbsäure (Bulletin 1839, pag. 23). Die letztere Verbindung zeigt eine Unsicherheit von H^2O; ich erinnere, daß die Substanzen unter der Luftpumpe getrocknet wurden.

Aus diesen und aus meinen alten Versuchen geht wiederum hervor, daß das Aequivalentgewicht des Eiweißes und des Proteins durch den Versuch nicht zu unterscheiden ist. Dieser Unterschied muß durch die Reaction erkannt werden.

Einwirkung des Chlors auf Eiweiß.

Vermischt man Eiweiß mit Wasser, filtrirt durch Papier, und leitet man in die helle Flüssigkeit Chlor, so entsteht ein flockiger Niederschlag. Dieser Niederschlag ist zweifacher Natur, je nachdem man die Einwirkung des Chlors längere oder kürzere Zeit fortdauern läßt. Nach kurzer Einwirkung erhält man eine Verbindung der chlorigen Säure mit Eiweiß; nach längerer Einwirkung eine Verbindung der chlorigen Säure mit Protein und unterschwefeliger Säure. Man unterscheidet sie leicht daran, daß die erstere Verbindung auf Silberblech, mit Kali erwärmt, einen schwarzen Fleck bewirkt, die letztere dagegen nicht; beide liefern beim Verbrennen mit Kali und Salpeter Schwefelsäure. Die erstere Verbindung kann mit der zweiten, die letztere vermischt mit der ersteren vorkommen.

Digitized by Google

Leitet man jedoch nur $\frac{1}{2}$ — 1 Stunde lang Chlor in die Flüssigkeit, so erhält man die erstere rein; setzt man die Einwirkung des Chlors einige Tage fort, so erhält man die letztere rein. Am besten wendet man hierzu eine geräumige Flasche an, die man nur zum vierten Theile mit der Flüssigkeit anfüllt. Es reicht alsdann hin, drei- bis viermal ein um den andern Tag eine Stunde lang Chlor einzuleiten und die mit Chlor gefüllte Flasche dann und wann umzuschütteln. Die Verbindung der chlorigen Säure mit Protein halte man nicht für rein, wenn sie auf Silberblech, mit Kali erwärmt, noch die geringste Reaction zeigt.

Eiweiß kann also auch durch Chlor die Schwefelreaction verlieren und ich glaube, daß es keine bessere Verbindung oder Reaction irgend eines Stoffes geben kann, durch die man das, was wir hier über Protein mittheilen, besser zu prüfen im Stande ist.

Fibrin, Casein ꝛc. geben gleichfalls zweierlei Verbindungen: ein Chlorit des Fibrins, Caseins und ein Proteinchlorit. Nach hinlänglich langer Einwirkung des Chlors entsteht immer Proteinchlorit, gleichviel, ob man Fibrin, Horn, Eiweiß, Fischbein, Casein oder Haare angewandt habe. Das Sulphamid wird unter Wasserzersetzung zerlegt.

$$\begin{array}{l} 2\,SN^2\,H^4 + 2\,H^2\,O = \\ \quad S^2\,O^2 \qquad\quad 2\,N^2\,O^6. \end{array}$$

Das Ammoniak verbindet sich mit $Cl^2\,H^2$ zu Salmiak; die Salzsäure entsteht aus Chlor unter Wasserzersetzung.

$$Cl^3 + 3\,H^2\,O = 3\,Cl^2\,H^2 + Cl^2\,O^3.$$

Die chlorige Säure und die unterschwefelige Säure verbinden sich mit der organischen Gruppe; erstere in 1 oder 2 aeq., letztere niemals höher als in $\frac{1}{5}$ aeq., wohl aber niedriger, selbst bis zu $\frac{1}{20}$ aeq. Die höheren Verbindungen,

Digitized by Google

die 1,5 bis 2,4 $S^2 O^2$ enthalten, werden aus Eiweiß und höheren Sulphamiden des Proteins, als Horn, Haare ꝛc., erzeugt; die niedrigeren aus den niedern Sulphamiden, z. B. Fibrin ꝛc. Beträgt der Schwefel des Sulphamids mehr als 1,6% des organischen Stoffes, so wird der Ueberschuß unter dem Einfluß des Chlors in Schwefelsäure umgewandelt; beträgt er so viel, oder weniger, so wird er vollständig in die Verbindung als $S^2 O^2$ aufgenommen. — Der geringe Gehalt von $S^2 O^2$ ist ebensowenig befremdend, als der geringe Gehalt von $SN^2 H^4$ in diesen Verbindungen. Die Verbindungen mit $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$ $S^2 O^2$ sind vorzügliche Verbindungen; die Quantität für 100 Theile organischer Substanz beträgt:

2,4 1,2 0,6.

Chlor zerlegt die Verbindungen des Proteins mit $S^2 O^2$ nicht, wie lange man sie auch der Einwirkung desselben aussetzt. —

Chlorit des Eiweißes.

Außer den Schwefelbestimmungen halte ich neue Versuche, die Zusammensetzung des Chlorits des Eiweißes kennen zu lernen, für unnöthig, sondern glaube, dieselbe aus dem hierüber Mitgetheilten ableiten zu dürfen (Bulletin 1839, p. 400). Diese Substanz war bei 100° getrocknet.

Berechnen wir jetzt die in dem Bulletin erwähnten Zahlen nach, C = 75,12 und N = 87,5, so erhalten wir nach der jetzt mitgetheilten Formel für Protein $C^{36} H^{50} N^8 O^{10} + 2 H^2 O$; für die Zusammensetzung des Eiweißchlorits:

Digitized by Google

	gefunden I.	gefunden II.	At.	berechnet
C	47,7	47,9	36	47,2
H	6,2	6,3	53,6	5,8
N	13,9	13,9	8,8	13,5
O			11	19,2
S			0,4	1,4
$Cl^2 O^3$	11,7	11,2	1	12,9

$$= C^{36} H^{50} N^8 O^{10} + (0{,}4\ SN^2 H^4) + Cl^2 O^3, H^2 O.$$

Es ist 1 aeq. Wasser ausgetreten und an dessen Stelle $Cl^2 O^3$ aufgenommen. Uebrigens findet man darin wieder Eiweiß, das ist: 10 Atome Protein mit 4 Atome Sulphamid, oder besser: 5 Atome Protein und 2 Atome Sulphamid.

Das Phosphamid habe ich hier nicht berücksichtigt, da dessen Quantität so gering ist, daß es hier keinen merklichen Einfluß ausüben kann.

Hat Kemp Eiweißchlorit und nicht Proteinchlorit analysirt (Annalen d. Chemie und Pharm., Octbr. 1846, p. 104), so hat er 0,16 bis 0,17 % S zu viel gefunden. Es ist in Eiweiß nur 1,6 % S enthalten, und ein Körper, der Eiweiß und 12,9 % $Cl^2 O^3$ enthält, kann demnach nicht dieselbe Quantität Schwefel enthalten, als Eiweiß selbst. Kemp fand 1,56 bis 1,57% Schwefel; in Eiweißchlorit kommt nicht mehr als 1,4% vor; in Proteinchlorit ist dieselbe Menge Schwefel, aber als $S^2 O^2$ enthalten, und hat also Kemp dasselbe analysirt, so hat er wiederum den Schwefelgehalt zu groß angegeben.

Ich lasse hier die alten Analysen des Chlorits des Fibrins I. und II., des Chlorits des Caseins III. und IV. folgen (Bulletin 1839, p. 400); berechnet nach C = 75,12.

Digitized by Google

	I.	II.	III.	IV.
C	47,9	48,0	48,1	48,1
H	6,1	6,3	6,4	6,4
N				
O				
S				
$Cl^2 O^4$	11,6		12,3.	

Sie bilden den Uebergang zu Proteinchlorit und unterscheiden sich in der procentischen Zusammensetzung wenig von demselben. Um jede Unsicherheit hinsichtlich der Chlorverbindung des Eiweißes zu beseitigen, wurde dieselbe jetzt auf's Neue dargestellt und untersucht.

Chlor bewirkte, eine Stunde lang in mit Wasser vermischtes Eiweiß geleitet, einen reichlichen Niederschlag, der ausgewaschen, zuerst an der Luft, sodann über Schwefelsäure getrocknet wurde. Hierbei bleibt 1 aeq. Wasser mehr zurück. Die Substanz reagirt stark auf Silberblech.

I. 0,565 gab 0,959 CO^2 und 0,320 $H^2 O$.
II. 0,620 „ 1,055 „ „ 0,347 „
0,548 gab 63 CC feuchten N bei 16° C und 757 mm.
1,171 „ 0,313 Ag Cl^2.
1,087 „ 0,100 Ba O, SO^3.

	I.	II.	At.	berechnet
C	46,34	46,45	36	46,3
H	6,29	6,22	55,6	5,9
N	13,28		8,8	13,2
O	21,69		12	20,9
S	1,30		0,4	1,3
$Cl^2 O^3$	11,10		1	12,7

$= C^{36} H^{50} N^8 O^{10}$, 2 $H^2 O$, $Cl^2 O^3 + 0{,}4\ SN^2 H^4$,

das ist: 5 Atome Proteinchlorit + 2 Atome Sulphamid.

Digitized by Google

Weder meine älteren Versuche, noch diese neuen, liefern den Schlüssel zur Erkenntniß der eigentlichen Natur des Eiweißes; allein die früher angenommene Formel für diese Chlorverbindung bezeichnet vollständig, was Jeder bei Wiederholung der Versuche bestätigt finden wird. Die genannte Chlorverbindung, entstanden bei einer kurzen Einwirkung des Chlors auf Eiweiß, Fibrin ꝛc., muß also Chlorit des Eiweißes, Chlorit des Fibrins ꝛc. genannt werden, und nicht, wie früher, Proteinchlorit.

Proteinchlorit.

Wie schon erwähnt, verschwindet bei fortdauernder Einwirkung des Chlors auf Eiweiß die Reaction des Niederschlags auf Silber allmählig, das heißt: mit Kali auf Silberblech erhitzt, sieht man einen immer heller werdenden Fleck von Schwefelsilber, und endlich diesen ganz verschwinden. — Da nun beinahe alles Protein aus Eiweiß in Proteinchlorit verwandelt wird, so kann die Quantität Schwefelsäure, die man beim Verbrennen des Proteinchlorits aus Eiweiß mit Kali und Salpeter erhält, Aufschluß geben über die Quantität Schwefel, die in Eiweiß enthalten sein kann, und zugleich über die Stellung, die dieser Schwefel in dem einen und in dem andern Falle einnimmt.

Die Analyse dieses Chlorits ist vielen Schwierigkeiten unterworfen. Vorerst ist die Verbindung sehr schwer in der Wärme zu trocknen, ohne zersetzt zu werden; sodann kann die Chlorbestimmung nur unter vielen Vorsichtsmaaßregeln mit Genauigkeit ausgeführt werden.

Ein Proteinchlorit aus Eiweiß, viele Tage lang unter der

Digitized by Google

Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, das nicht die mindeste Reaction auf Silberblech mehr zeigte, gab folgendes Resultat:

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde mit Kupfer- und Bleioxyd ausgeführt; an dem einen Ende der Verbrennungsröhre befand sich, wie immer, chlorsaures Kali. Oxy-chloruretum plumbi entweicht nicht aus der Verbrennungsröhre. — Der Stickstoff ist nach Dumas's Methode bestimmt worden. Die Chlorbestimmung glückt am besten, wenn man die Substanz mit einer reichlichen Menge Ammoniak übergießt, durchweichen läßt und nach der Auflösung dieselbe mit überschüssigen, neutralen, salpetersauren Silberoxyd vermischt, dann beinahe zur Trockene abdampft und die organische Substanz so lange mit Salpetersäure behandelt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird. Auf jede andere Weise erleidet man einen Verlust an $Cl^3 O^3$, wenn man kein Ammoniak anwendet, um die $Cl^3 O^3$ in Salmiak umzuwandeln.

I. 0,474 gab 0,738 CO^2 und 0,228 $H^2 O$.
II. 0,822 „ 1,289 „ „ 0,392 „
I. 0,486 „ 40,5 CC feuchten N bei 10,5° und 761,5 mm.
II. 0,6905 „ 60 „ „ „ „ 10,5° „ 751 „
1,209 „ 0,107 Ba O, SO^3.
0,962 „ 0,545 Ag Cl^2.

	I.	II.	At.	berechnet
C	42,50	42,81	36	42,8
H	5,35	5,29	50	5,0
N	10,01	10,34	8	11,1
O	16,83		10	15,8
$S^2 O^2$	1,83		0,2	1,9
$Cl^2 O^3$	23,47		2	23,4.

Diese Verbindung wurde bereitet, indem Eiweiß 8 Tage lang der Einwirkung des Chlors ausgesetzt worden war. Viel-

Digitized by Google

leicht ist dieß ein wenig zu lange und ich schreibe es diesem Umstande zu, daß der Stickstoff zu niedrig ausgefallen ist. Eine Zusammenstellung mit dem weiter unten Folgenden läßt jedoch keinen Zweifel über die Zusammensetzung dieser Verbindung.

Bei 100° getrocknet verliert sie die Hälfte $Cl^2 O^3$.

1,043, bei 100° getrocknet, gaben 0,307 Ag Cl^2.

$$Cl^2 O^3 = 12{,}17.$$

Es ist jedoch besser, die Substanz über Schwefelsäure zu trocknen, indem sie sich sehr leicht zersetzt und braun wird; nur bei sehr allmählig steigender Temperatur ist ein sorgfältiges Trocknen möglich.

Was die Quantität der unterschwefeligen Säure anbetrifft, die in diesem Chlorit vorkommt, so hängt dieselbe zuerst ab von der Quantität $Cl^2 O^3$, die darin enthalten ist, sodann aber auch von der Substanz, aus der das Chlorit dargestellt worden ist.

Protein mit 2,4 % $S^2 O^2$ in Kali aufgelöst und wieder gefällt, liefert eine Flüssigkeit, aus der durch Chor ein Chlorit gefällt werden kann, das viel weniger $S^2 O^2$ enthält.

Nämlich 0,853 einer solchen Verbindung gab 0,047 Ba O, SO^3. $S = 0{,}76\,\% = S^2 O^2 = 1{,}14\,\%$. Aus Fibrin erhält man ebenso viel $S^2 O^2$, und aus der Flüssigkeit, woraus Protein aus einer Fibrinlösung niedergeschlagen worden ist, am allerwenigsten, nämlich:

$$0{,}1\,\%\ S = 0{,}6\,\%\ S^2 O^2,$$

während die organische Gruppe dessen ungeachtet dieselbe ist und dieselbe Verbindung mit $Cl^2 O^3$ eingeht. Die unterschwefelige Säure hat daher zu der Gruppe $C^{36} H^{50} N^8 O^{10}$ keine andere Beziehung, als daß sie sich damit, ebenso wie Me-

Digitized by Google

talloxyde, Säuren ꝛc., verbinden kann. Die Existenz dieser Gruppe ist unabhängig von dem Schwefel unter dieser Form.

Leitet man Chlor in reines, von Blutfarbestoff vollkommen freies, in Wasser suspendirtes Fibrin, so wird dasselbe zuerst gallartig und orangefarben, sodann wird es in hellgelbe Flocken verwandelt, die in jeder Hinsicht mit dem Proteinchlorit aus Eiweiß übereinstimmen, vorausgesetzt, daß man auch hier die Einwirkung des Chlors einige Tage lang fortgesetzt hat. Die mit Wasser ausgewaschene, zuerst an der Luft, dann über Schwefelsäure getrocknete Substanz aus Fibrin ist weder in der Zusammensetzung, noch in ihren Eigenschaften von dem des Proteins aus Eiweiß verschieden; keine von Beiden reagirt auf Silber, und es ist daher auch in der Substanz aus Fibrin kein Sulphamid mehr zugegen. Diese Verbindung gab bei der Analyse das folgende Resultat:

0,723 gab 1,113 CO^2 und 0,340 H^2O.
0,529 „ 50,5 CC feuchten N bei 16° C und 757 mm.
1,176 „ 0,655 $AgCl^2$ = 13,78 Chlor.
1,428 „ 0,086 Ba O, SO^3 = 0,83% S.

C	42,02
H	5,22
N	11,11
O	17,27
S^2O^2	1,25
Cl^2O^3	23,13.

Diese Verbindung zeigt vollkommen dieselbe Zusammensetzung, wie die aus Eiweiß; nur der Gehalt an S^2O^2 differirt ein wenig. Fibrin enthält 1,2% S als Sulphamid; hier kommt in 100 Theilen der Chlorverbindung 23,13 Cl^2O^3 vor; also 76,87 organische Substanz, worin 0,83 S, oder in

Digitized by Google

100 Theilen des organischen Stoffes 1,06 S, das ist beinahe so viel, als ursprünglich in Fibrin vorkam. Auch hier haben wir es zu thun mit

$$C^{36} H^{50} N^8 O^{10} + 2 Cl^2 O^3 +$$

einer Quantität $S^2 O^2$, die von dem Schwefel abhängt, der ursprünglich als Sulphamid zugegen war, also mit einer Säure, die einen Theil der organischen Substanz sättigt*).

Es ist bemerkenswerth, daß wenn man Substanzen anwendet, die mehr Schwefel enthalten als das Eiweiß, doch nicht mehr $S^2 O^2$ als 2,4 % mit dem gebildeten Chlorit verbunden wird, woraus zu folgen scheint, daß die Verbindung 5 Pr + $S^2 O^2$ ebenso wie 5 Pr + $S^2 N^4 H^8$ eine vorzugsweise

---

*) Wendet man Fibrin an, das nicht erst durch Alkohol, der mit ein wenig Ammoniak versetzt ist, von allem Farbestoffe des Blutes gereinigt worden ist, so erhält man einen größeren Chlorgehalt, indem Hämatin sich mit $Cl^2 O^3$ in ein Verhältniß von 51,6 Hämatin zu 48,4 $Cl^2 O^3$ (Bulletin 1839, p. 411) verbindet. In der Flüssigkeit die zurückbleibt, wenn Fibrin mit Kali behandelt und Protein gefällt wurde, erzeugte Chlor, da das Fibrin nicht absichtlich von Hämatin gereinigt war, obschon dasselbe eine ziemlich weiße Farbe hatte, eine derartige Verbindung, die zuerst an der Luft und dann über Schwefelsäure getrocknet, gab:

0,731 . . . 1,110 CO^2 und 0,326 $H^2 O$.
1,007 . . . 1,541 „ „ 0,459 „ „
0,426 . . . 39 CC feuchten N bei 11° C und 764,5 mm.
1,229 . . . 0,799 Ag Cl.
1,170 . . . 0,037 Ba O, SO^3.

C	41,45	41,77
H	4,76	4,84
N	10,95	
O	15,43	
S	0,44	
$Cl^2 O^3$	26,97.	

Eine Verunreinigung mit ein wenig Chlorit des Hämatins ist augenfällig, wir sehen aber, daß die organische Substanz 0,44 S enthält, das ist in 100 Theilen 0,55 = 0,8 $S^2 O^2$.

Digitized by Google

Verbindung ist. Leitet man z. B. Chlor durch Haare, so wird der Schwefel größtentheils zu SO^3 oxydirt; ein Theil jedoch, S^2O^2 bildend, bleibt mit dem Proteinchlorit in Verbindung zurück.

Als Beweis führe ich die älteren Versuche von van Laer über Chlorhaare an, C nach 75,12 und N nach 87,5 berechnet, und füge jetzt noch eine Schwefelbestimmung hinzu:

	Menschenhaar.	Pferdehaar.
C	48,1	47,2
H	6,1	5,9
N	13,9	
O		
S^2O^2		
Cl^2O^3	12,6	12,6.

Pferdehaar, mit Chlor behandelt und von van Laer früher dargestellt, wurde unter der Luftpumpe getrocknet.

1,026 mit Ammoniak übergossen (und darin leicht löslich), mit salpetersaurem Silber versetzt, zur Trockene abgedampft und mit Salpetersäure zersetzt, gab 0,297 Ag Cl^2,

$$Cl^2O^3 = 12{,}01\,\%.$$

1,046 gab, mit Soda und Salpeter verbrannt, 0,079 Ba O, SO^3.

$$S = 1{,}04\,\%.\quad S^2O^2 = 1{,}56\,\%.$$

Die Quantität Schwefel, als S^2O^2, ist hier bis auf $\frac{1}{5}$ erniedrigt; im Haar ist 5% Schwefel enthalten.

Menschenhaar, der Einwirkung des Chlors ausgesetzt, gleichfalls von van Laer vor fünf Jahren bereitet, unter der Luftpumpe getrocknet, gab jetzt:

1,064 gab 0,317 Ag Cl^2,

$$Cl^2O^3 = 12{,}38\,\%.$$

1,152 gab 0,082 Ba O, SO^3,

$$S = 0{,}98\,\%.\quad S^2O^2 = 1{,}47\,\%.$$

Das ist dasselbe wie in Pferdehaar.

Digitized by Google

Kuhhorn, in Waſſer ſuspendirt, iſt der Einwirkung des Chlors ausgeſetzt, früher von Tilanus bereitet (Scheik. Onderz. Deel III. p. 309), gab jetzt, nachdem es unter der Luftpumpe getrocknet worden:

1,104 gab 0,362 $Ag\,Cl^2 = Cl^2\,O^3 = 13{,}62\%$.
1,135 „ 0,141 $Ba\,O,\,SO^3 = S = 1{,}71$ „

Dieſe Subſtanzen zeigten jedoch eine geringe Reaktion auf Silber, und es darf deßhalb nicht aller Schwefel als $S^2\,O^2$ in Rechnung gebracht werden. Kuhhorn enthält 3,4% S; es iſt alſo auch hier eine beträchtliche Menge durch das Chlor ausgeſchieden worden.

Ich muß noch hinzufügen, daß ich die erwähnten Schwefelmengen in Chlorhaaren oder Chlorhorn nicht für feſtſtehend ausgebe; ſie können im Gegentheil niedriger ſein; allein ſie können dazu dienen, den Werth der Reſultate von van Laer und Tilanus in Hinſicht auf C, H und N näher zu prüfen.

Ebenſo können andere frühere Verſuche mit ähnlichen Verbindungen das obenerwähnte Reſultat erläutern. So hat z. B. Schröder beim Durchleiten von Chlor durch den Körper, der Tri-ory-protein heißt, einen Niederſchlag erhalten (Scheik. Onderz. Deel I. p. 265), der daſſelbe Reſultat liefert. Die Chlorbeſtimmung halte ich jedoch für zu niedrig, weil hierzu damals kein Ammoniak angewandt wurde und es ſich gezeigt hat, daß ſalpeterſaures Silberoxyd allein nicht alles Chlor zurückhält.

Schröder's Reſultate, jetzt nach C = 75,12 und N = 87,5 berechnet, ſind:

C	48,2	47,2	47,5	47,1
H	6,0	6,1	6,4	6,1
N		12,9	12,8.	

Endlich hat v. Kerckhoff aus Fiſchbein ein Chlorit dar-

Digitized by Google

gestellt, das in C und H vollkommen hiermit übereinstimmt (Scheik. Onderz. Deel II. p. 403):

C	47,2	47,2	47,5
H	6,0	6,1	6,2.

Alle diese Chlorite lassen sich versinnlichen durch $C^{36} H^{50} N^8 O^{10}$, $H^2 O$ + $Cl^2 O^3$ + einer Quantität $S^2 O^2$, die zu 2% berechnet, gibt:

	At.	berechnet
C	36	47,5
H	52	5,7
N	8	12,3
O	11	19,3
$S^2 O^2$	0,2	2,1
$Cl^2 O^3$	1	13,1.

In der Reaktion auf Silberblech und der Differenz in dem Stickstoffgehalt haben wir scharfe Kennzeichen, durch welche die Verbindungen, die $S^2 O^2$ enthalten, zu unterscheiden sind von denjenigen, die $SN^2 H^4$ enthalten.

So bestätigen also die früheren Analysen vollkommen die jetzt gemachte Entdeckung und machen die Sache um so gewisser; nur die Form, unter der diese Analysen gegeben sind, ist verändert. Indessen kann man sehr verschiedene Resultate bei der Analyse derartiger Chlorite erhalten, wenn man nicht die Dauer der Einwirkung des Chlors regelt. Zwischen der Vereinigung des Proteins mit $Cl^2 O^3$ und mit 2 $Cl^2 O^3$ sind eine Menge Verbindungen möglich, die bei zu kurzer oder zu langer Einwirkung des Chlors entstehen. Die Einwirkung kann zu kurz sein, als daß sich 2 $Cl^2 O^3$ mit dem organischen Stoff verbinden könnte; zu lang, als daß nur $Cl^2 O^3$ sich damit verbinden könnte. Der Uebergang der einen Verbindung in die andere geschieht allmählig, nicht sprungweise.

Digitized by Google

Ueber die Aequivalentsgewichtsbestimmung läßt jedoch diese Verbindung keinen Zweifel übrig. Mehr als 23,5 und weniger als 11 bis 12 $Cl^2 O^3$ kann man in 100 Theilen der Verbindung nicht aufnehmen, und mit diesem Aeußersten ist gerade 2 und 1 Aeq. $Cl^2 O^3$ bezeichnet.

Die Existenz der erwähnten Gemenge wird noch bestimmter aus dem Folgenden hervorgehen.

Während schon pag. 241 in der Anmerkung von der Zusammensetzung des organischen Stoffs die Rede war, der in der Flüssigkeit zurückbleibt, wenn Protein aus Eiweiß aus dessen Kalilösung niedergeschlagen worden ist, kann die Einwirkung des Chlors auf diese Flüssigkeit die Natur der Substanzen noch näher erläutern; es kann nämlich dadurch gezeigt werden, daß sie Protein oder ein Ory-protein ist; weiter geht der Aufschluß nicht, der aus der Einwirkung des Chlors auf diese Flüssigkeit hervorgeht, und ich will also auch nichts weiter daraus ableiten.

Leitet man Chlor in die genannte Flüssigkeit aus Eiweiß, so wird fast aller darin enthaltene organische Stoff niedergeschlagen; nur so viel von der Verbindung als das saure Wasser aufzulösen vermag, bleibt gelöst, und außerdem Salmiak. Die organische Chlorverbindung enthält C, H, N, O vollkommen in dem Verhältniß von $C^{36} H^{50} N^8 O^{10}$, gleichviel wie groß auch die Quantität Chlor, die darin vorkommt, sein mag, und die Verbindung dient daher noch zur Vervollständigung des Beweises, daß Eiweiß unter dem Einflusse einer verdünnten warmen Kalilauge nur verwandelt wird in:

$$C^{36} H^{50} N^8 O^{10}, N^2 H^6 \text{ und } S^2 O^2.$$

Aus den weiter unten verzeichneten Thatsachen wird hervorgehen, daß die Chlorverbindung $Cl^2 O^3$ enthält. Sie liefert dann auch bei Behandlung mit Ammoniak, unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Salmiak, Tri-ory-protein.

Digitized by Google

Sie enthält auch unterschweflige Säure und zwar in einer ziemlich, wiewohl nicht ganz constanten Quantität. Bemerkenswerth ist es, daß sie nicht mehr als $^2/_3$ der Menge enthält, die im Durchschnitt in dem Niederschlag aus Eiweiß, aus der warmen Kalilauge erhalten, vorkommt. Eine Verbindung z. B., die 18% $Cl^2\ O^3$ enthielt, gab 0,78 % S als $S^2\ O^2$. Dies ist also 1% S als $S^2\ O^2$ in dem organischen Stoffe, ohne chlorige Säure: eine Quantität, die mit der auf pag. 240 angegebenen Menge übereinstimmt.

Wie jedoch erwähnt, ist die Quantität $S^2\ O^2$ nicht constant und es kann dieselbe ein wenig größer oder geringer sein; sie hängt ab von der Quantität $S^2\ O^2$, die in dem, mit Essigsäure erhaltenen Niederschlage gebunden vorkommt und von der Menge $H^2\ S$, der unter der Behandlung des Eiweißes mit Kalilauge ausgetrieben worden ist.

Die beiden zuerst folgenden Chlorite liefern keine gut gebildeten Verbindungen, sondern Gemenge der neutralen und der sauren Verbindung; ich führe sie aber doch an, weil sie die Natur, des darin enthaltenen organischen Stoffes, genauer bezeichnen.

Eiweiß wurde in einer Lauge von $^1/_{200}$ wie gewöhnlich in der Wärme aufgelöst, und um das Schwefelkalium schnell zu zersetzen, die Lauge geschüttelt: I. mit Kupferfeile, II. mit Eisenfeile, dann filtrirt, das Protein mit Essig gefällt und einige Tage lang Chlor in die zurückbleibende Flüssigkeit geleitet, der hierbei erhaltene Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure unter einer mit gewöhnlicher Luft angefülltem Glasglocke getrocknet. Das Kupfer und das Eisen sind in der Flüssigkeit unwesentlich, allein ich erwähne ihrer nur um anzudeuten, daß diese Metalle nicht im Stande sind, die Bildung der $S^2\ O^2$ zu verhindern. In den gebildeten Chloriten war weder Kupfer noch Eisen enthalten. Sie

Digitized by Google

waren zum Theil in Alkohol löslich, eine Eigenschaft, die die Verbindung mit 2 $Cl^2 O^3$ zeigt, und die der mit $Cl^2 O^3$ fehlt, wodurch also die letztere rein erhalten werden kann; nicht aber die erstere, weil beim Verdampfen der alkoholischen Lösung ein Theil der 2 $Cl^2 O^3$ verflüchtigt wird.

I. 0,975 gab 1,621 CO^2 und 0,493 $H^2 O$
1,137 „ 115 CC feuchter N bei 9^0,5 und 741,8 mm.
0,974 „ 0,055 Ba O, SO^3
1,262 „ 0,452 Ag Cl^2.

		Beziehungsweise Atomenzahl
C	45,4	36
H	5,6	52
N	11,9	8
O	18,2	11
$S^2 O^2$	1,1	
$Cl^2 O^3$	17,8.	

II. 0,966 gab 1,626 CO^2 und 0,514 $H^2 O$
0,955 „ 96,5 CC feuchter N bei 10^0,75 und 756 mm.
1,154 „ 0,074 Ba O, SO^3
1,123 „ 0,424 Ag Cl^2.

		Beziehungsweise Atomenzahl
C	45,9	36
H	5,9	52
N	12,0	8
O	19,1	11
$S^2 O^2$	1,3	
$Cl^2 O^3$	15,8.	

Die Verbindungen, die beide weder neutral noch sauer, sondern Gemenge der Substanzen mit 1 und 2 Aeq. $Cl^2 O^3$ sind, zeigen uns, daß in denselben die nämliche organische Gruppe und zwar keine andere als die des in jeder Bedeutung schwe-

Digitized by Google

felfreien Proteins, vorkommt; der Umstand daß der Gehalt an S^2O^2 kleiner ist als derjenige, welcher in der pag. 238 erwähnten Verbindung vorkommt, zeigt, daß dies eine zufällige Beimengung ist und nicht wesentlich zu der Verbindung gehört; endlich findet es auch hier seine Bestätigung, daß die Verbindung wirklich Cl^2O^3 enthält; und daß ihr keine andere Bedeutung beigelegt werden kann, als daß darin chlorige Säure mit Protein verbunden ist. Beide Substanzen waren hell citronengelb, eine Farbe die diese Chlorite immer zeigen, wenn sie sorgfältig bereitet werden.

Die nun folgende Verbindung ist eine neutrale; sie reagirte ebenso wenig auf Silberblech als die beiden vorhergehenden, und es war also kein Sulphamid mehr darin enthalten.

Eiweiß wurde in einer Kalilauge von $^1/_{100}$ aufgelöst, die Lösung einige Wochen lang der Luft ausgesetzt, durch Essigsäure dann Protein ausgefällt, und in die darin abfiltrirte Flüssigkeit einige Stunden lang Chlor geleitet; der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde zuerst an der Luft und dann unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet.

0,940 gab 1,626 CO^2 und 0,523 H^2O
0,891 „ 94,5 CC feuchten N bei 9° und 742,4 mm.
0,859 „ 0,059 Ba O, SO^3.

	gefunden	At. (Sieh p. 244.)
C	47,2	36
H	6,2	52
N	12,5	8
O		11
S^2O^2	1,5	0,15
Cl^2O^3		1.

Wer nach Vergleichung mit dem früher Erwähnten noch

Digitized by Google

daran zweifeln sollte, ob wirklich Protein $C^{36} H^{50} N^8 O^{10}$ sey, ob in der genannten Verbindung $S^2 O^2$ ganz und gar als zufällige Beimengung zu betrachten sey, der wiederhole diese Versuche.

Herr de Vrij aus Rotterdam hat geglaubt die Wahrheit, daß die ebengenannten Körper Chlorite des Proteins seyen, aus dem Grunde verneinen zu müssen, weil eine durch Destillation einer Lösung von chlorsauren Kali mit Weinsteinsäure erhaltene Flüssigkeit, in einer Proteinauflösung keinen Niederschlag erzeugt*). Herr de Vrij scheint den Unterschied zwischen einem Körper der ist und einem Körper der im Entstehen begriffen ist, nicht zu kennen; er hätte sich daher nicht in diese Sache einmischen sollen. Er hat nicht einmal den Beweis geliefert, daß die von ihm dargestellte Flüssigkeit $Cl^2 O^3$ war und es kann deßhalb Liebig mit solch einer Gefälligkeit nicht gedient werden.

Es ist sehr leicht zu zeigen, daß der Körper, welcher entsteht, wenn Chlor in Wasser geleitet wird, in welchem Eiweiß, Fibrin ꝛc. suspendirt ist, oder wenn Chlor in einer Auflösung von Protein, mit $S^2 O^2$, oder in die Flüssigkeit, woraus Protein gefällt worden ist, geleitet wird, — Protein in Verbindung mit $Cl^2 O^3$ enthält. Betrachten wir nur noch einmal die analytischen Resultate.

Sowie hier angedeutet ist, liefern alle Verbindungen $Cl^2 O^3$ und $C^{36} H^{50} N^8 O^{10}$, mit oder ohne $H^2 O$. Berechnen wir nun einmal Cl^2, so haben wir in dem Ausdruck den Sauerstoffgehalt mit der größten Willkühr bezeichnet. Ferner verliert die Verbindung die 2 $Cl^2 O^3$ enthält, wenn sie über Schwefelsäure getrocknet, bei 100° nicht nur die Hälfte des Chlors, sondern auch die Hälfte von O^6, das heißt, sie besteht bei 100°

*) Annalen d. Chem. u. Pharm., Februar 1847, p. 248.

Digitized by Google

getrocknet aus $C^{36} H^{50} N^8 O^{10}$, $Cl^2 O^3$, während sie in gewöhnlicher Temperatur getrocknet folgende Zusammensetzung hatte:

$$C^{36} H^{50} N^8 O^{10}, 2\ Cl^2 O^3.$$

Wer eine derartige Verbindung mit Herrn de Vrij für ein Zersetzungsprodukt hält, besitzt nicht hinlängliche Kenntnisse in der Chemie, als daß er öffentlich auftreten könnte.

Ich halte die Einwirkung des Chlors auf Eiweiß, Fibrin, Casein, Horn, Fischbein ꝛc. ꝛc. für die lehrreichste Quelle, aus der die Bestätigung unserer Kenntniß des Proteins hervorgehen kann. Man kann diese Körper rein erhalten, und hat nur allein eine Verunreinigung der neutralen mit der sauren Verbindung und umgekehrt zu erwarten; die darin enthaltene organische Gruppe liefert jederzeit $C^{36} H^{50} N^8 O^{10}$ und es wird alles Protein, das in der ursprünglichen Substanz enthalten war, in die Chlorverbindung aufgenommen. Endlich ist Chlor ein vortreffliches Mittel, Sulphamid und Phosphamid zu zersetzen und die Schwefelreaction aus allen Proteinverbindungen zu entfernen und daher verdient das Chlor auch in dieser Hinsicht Berücksichtigung.

Löst man Protein mit 1,6% Schwefel als $S^2 O^2$ in Ammoniak auf und leitet man in diese Lösung Chlor, so erhält man ein Proteinchlorit, das allen Schwefel der ursprünglich darin vorkam, in Form von $S^2 O^2$ enthält. — 1,567 einer solchen, unter der Luftpumpe getrockneten Verbindung gab 0,138 Ba O, SO^3; $S = 1{,}21$; $S^2 O^2 = 1{,}81$ (siehe pag. 238 weiter oben). Die unterschwefelige Säure wird also nicht von chloriger Säure verdrängt.

Digitized by Google

Oxy-protein.

Unter diesen Namen ist früher ein Körper beschrieben worden, der als zweiter Niederschlag aus der kalischen Auflösung der Haare erhalten wurde, nachdem zuerst Protein ausgefällt und abfiltrirt worden war. Ein Ueberschuß an Essigsäure bewirkte alsdann einen zweiten Niederschlag, den Scherer zuerst unterschieden hat*), den van Laer genauer untersucht**), van Kerckhoff in Fischbein***), Tilanus in Horn†) nachgewiesen, und der von von Baumhauer und von mir näher in dem Produkt, das beim Kochen von Fibrin in Wasser erhalten wird, nachgewiesen worden ist††). Es wurde ein in Wasser unlöslicher Körper darunter verstanden, der viele Eigenschaften mit Fibrin gemein hat.

Es ist nöthig diese Substanz auf's Neue zu betrachten und zu fragen, wie es sich damit verhalte.

Vorerst wollen wir die analytischen Resultate der früheren Versuche nach C = 75,12 und N = 87,5 berechnen.

Zweiter Niederschlag aus Haar, aus der Kalilösung mit Essigsäure erhalten:

Scherer		van Laer
C 52,6	52,6	52,5
H 7,0	7,2	7,0
N 14,7		14,3.

*) Annalen d. Chemie u. Pharm. October, 1840.
**) Scheik. Onderz. Deel I. p. 167.
***) Ebendas. Deel II. p. 396.
†) Ebendas. Deel III. p. 298.
††) Ebendas. Deel I. p. 568.

Digitized by Google

Unauflöslicher Theil des Fibrins, nach dem Auskochen mit Waſſer:

C	52,9	52,9
H	6,9	6,7
N	15,4	14,6.

Aus Fiſchbein, in Eſſigſäure gelöſt und mit Ammoniak gefällt:

		v. Kerckhoff	
C	52,8	52,5	52,9
H	7,2	6,6	6,9
N	14,2		

Zweiter Niederſchlag von Horn, aus der Kalilöſung mit Eſſigſäure erhalten:

		Tilanus	
C	52,0	52,2	52,1
H	6,7	6,7	6,7
N	15,7		

Kuhhufen geben wieder dieſelben Reſultate. In Kali in der Wärme aufgelöſt und mit Eſſigſäure gefällt, abfiltrirt, mit Waſſer ausgewaſchen und mit Alkohol ausgekocht gaben:

0,292 gab 0,001 Aſche

0,575 aſchfrei gab 1,110 CO^2 und 0,357 H^2O.

C 52,7

H 6,9.

Es iſt klar daß man es hier mit analogen oder mit denſelben Körpern zu thun hat. Allein die Frage war, ſind ſie Bi-ory-protein.

Vergleichen wir damit die Zuſammenſetzung des Fibrins, ſo finden wir in C und H Uebereinſtimmung, in N aber Verſchiedenheit. Fibrin beſteht aus *):

*) Scheik. Onderz., Deel III. p. 465.

C 52,7
H 6,9
N 15,4

denselben Körper finden wir auch noch v. Baumhauer in Vitellin *):

C	52,5	52,8	52,8
H	7,0	7,1	7,1
N	15,6	15,4	15,4.

Von Fibrin haben wir eine Schwefel- und Phosphorbestimmung; in dem Vitellin ist der Schwefel, indem er mit Salpetersäure bestimmt worden, wahrscheinlich zu niedrig angegeben.

Ich kann diese Lücke in unsrer Kenntniß nur zum Theil ausfüllen, doch glaube ich aus dem Mitgetheilten jetzt schon Einiges feststellen zu können. In dem zweiten Niederschlage aus Haaren nämlich wird S^2O^2 angetroffen; ebenso in dem Niederschlag aus Horn und ich vermuthe dasselbe bei Fischbein.

1,217 des zweiten Niederschlags aus Pferdehaaren gab:

0,112 Ba O, SO^3, oder 1,26% S = 1,89 S^2O^2. —

Die Substanz reagirt nicht auf Silberblech.

Vergleichen wir damit Fibrin, so erhalten wir:

	Fibrin	reducirt um S N^2H^4 u. $Ph^2N^2H^4$	
C	52,7	52,7	54,4
H	6,9	6,7	7,0
N	15,4	14,0	14,4
O	23,5	23,5	24,2
S	1,2		
Ph	0,3 **)		
	100,0	96,9	100,0.

*) Scheik. Onderz. Deel III. pag. 287.

**) Die Quantität des Phosphors in Fibrin wird näher geprüft.

Digitized by Google

Zweiter Niederschlag aus Haaren:

		reducirt	um S^2O^2
C	52,5	52,7	53,6
H	7,0	7,0	7,1
N	14,3	14,3	14,6
O	24,9	24,2	24,7
S	1,3		
	100,0	98,2	100,0.

Es folgt hieraus zuerst, daß in Fibrin dieselbe Quantität Schwefel als Sulphamid vorkommt, wie in dem zweiten Niederschlag aus Haaren als unterschwefelige Säure, und wir sind deßhalb berechtigt in beiden dieselbe organische Gruppe, frei von Schwefel unter jeder Form anzunehmen.

	Aus Fibrin	Aus Haaren
C	54,4	53,6
H	7,0	7,1
N	14,4	14,6
O	24,2	24,7.

Dasselbe Resultat erhielten wir bei der Analyse des Niederschlags aus einer kalischen Hornauflösung, die mit Salzsäure gefällt worden. Der Niederschlag kann eine geringe Quantität Salzsäure enthalten, allein dieselbe kann auf die Schwefelbestimmung keinen Einfluß haben. Auch hier reagirt der Schwefel nicht auf Silberblech und ist er da der Form von S^2O^2 zugegen.

1,108 bei 130° getrocknet gab 0,117 Ba O, $SO^3 = 1{,}46\%$ $S = 2{,}19$ S^2O^2, oder beinahe dieselbe Quantität, die in dem zweiten Niederschlag aus Haaren, aus der Kalilösung derselben mit Essigsäure gefunden wurde.

Vergleichen wir nun die Resultate der Analyse von diesen verschiedenen Körpern mit derjenigen Analyse des, unter jeedr

Digitized by Google

Form schwefelfreien Proteins, und erinnern wir an die Bildungsweise dieser Körper, so sind wir vollkommen berechtigt, dafür die folgende Formel zu geben:

	At.	berechnet
C	36	53,6
H	54	6,7
N	8	13,9
O	13	25,8

$= C^{36} H^{54} N^8 O^{12} + O$. Der Körper, den ich bis jetzt Bioxy-protein genannt habe, ist Prot-oxy-protein.

Vitellin ist eine Sulphamidverbindung dieses Oxy-protein; es enthält Schwefel in der Form, in der es auf Silber reagirt. In der ebenerwähnten Analyse von von Baumhauer ist die Schwefelbestimmung zu niedrig ausgefallen. Ich nehme die Schwefelbestimmung des Vitellins von Cobley hier an (Berzelius Jahresbericht 1846):

	gefunden in Mittel	reducirt um $SN^2 H^4$	
C	52,7	52,7	53,9
H	7,1	7,0	7,1
N	15,5	14,5	14,8
O	23,6	23,6	24,2
S	1,1		
	100,0	97,8	100,0.

Diese Substanz ist deßhalb die nämliche wie die, welche in Fibrin vorkommt.

Genauere Uebereinstimmung läßt sich bei chemisch reinen Substanzen kaum durch die Berechnung finden. Ich halte denn auch die Hauptsache, die ich früher angegeben habe, für bewiesen, daß nämlich ein Oxyprotein existirt, das ist ein Körper, der als zusammengesetzt betrachtet werden kann aus Pro-

Digitized by Google

tein und Sauerſtoff, und der auch unter dieſen Verhältniſſen dargeſtellt werden kann.

Nach den älteren Analyſen und denjenigen, die jetzt hier erwähnt ſind, iſt dieſer Körper alſo Prot-ory-protein. Der Einwirkung des Chlors ausgeſetzt, verhält es ſich vollkommen wie Protein, liefert dieſelben Chlorite und es fällt alsdann der Unterſchied zwiſchen Protein und Oryprotein weg. Dies beſtätigt noch näher den Charakter deſſelben. Den Sauerſtoff, den er ſchon enthält, braucht er nicht aus dem Waſſer unter dem Einfluß des Chlors zu erhalten. Daher kommt es, daß Fibrin, Horn, Fiſchbein ꝛc., der Einwirkung des Chlors ausgeſetzt, ſich wie Eiweiß oder Caſein verhalten. Aus $C^{36} H^{50} N^8 O^{10} + O + H^2 O$ entſteht unter dem Einfluß von

$$Cl^6 + 2 H^2 O$$

$$C^{36} H^{50} N^8 O^{10} + Cl^2 O^3 \text{ und } 2 Cl^2 H^2.$$

Und iſt die angewandte Subſtanz ein Sulphamid von Prot-ory-protein, ſo wird zu gleicher Zeit aus $2 (SN^2 H^4) S^2 O^2$ und $2 N^2 H^6$ unter Bindung der Elemente von $2 H^2 O$ gebildet.

Die Entdeckung der unterſchwefeligen Säure in dieſem Körper, der durch Behandlung mit Kali aus Horn, Haaren ꝛc. erhalten wird, und die Entdeckung von $SN^2 H^4$ in Horn, Fiſchbein, Fibrin ꝛc., hat die wahre Zuſammenſetzung dieſer Körper genauer offenbart.

Käſeſtoff.

Obſchon es ſich gezeigt hat, daß der Körper, den wir bis jetzt Käſeſtoff genannt haben, ein Gemenge iſt (Scheik. Onderz. Deel III. pag. 453), ſo kann dieſes Gemenge doch

Digitized by Google

aus nichts anderem, als aus Proteinverbindungen beſtehen. Während genauere Analyſen die Natur dieſer Verbindungen aufdecken müſſen, iſt vorläufig eine Vergleichung mit den andern Proteinverbindungen erlaubt, in ſo ferne es die organiſche Subſtanz betrifft, die wir darin für frei von Sulphamid halten dürfen.

Rüling fand für ſogenannten Käſeſtoff, bei 130° getrocknet (Annal. d. Chemie u. Pharm. Juni 1846, p. 308):

C 53,71
H 7,09

und Schwefel 0,85 bis 1,05 %.

Den C, H und N fand ich (Bulletin 1839, p. 10), C = 75,12; N = 87,5:

C 53,83
H 7,15
H 15,65.

Wir dürfen deßhalb den ſogenannten Käſeſtoff halten für:

		reducirt um SN^2H^4	
C	53,8	53,8	54,8
H	7,1	7,0	7,1
N	15,6	14,8	15,1
O	22,6	22,6	23,0
S	0,9		
	100,0	98,2	100,0.

Der größere Stickſtoffgehalt verdient bei näheren Unterſuchungen Beachtung.

Digitized by Google

Krystalllinse.

Rüling fand für C, H und S (Annalen der Chemie und Pharm. Juni 1846, p. 313):

C 54,2
H 7,1
S 1,2.

Ich erhielt (Bulletin 1839, p. 196):

C 54,5
H 6,9
N 16,5.

Wir haben demnach:

		reducirt um SN^2H^4
C 54,5	54,5	55,8
H 6,9	6,8	6,9
N 16,5	15,5	15,9
O 20,9	20,9	20,4
S 1,2		
100,0	97,7	100,0.

Auch hier hat man es mit keinem reinen Proteinkörper zu thun, und diese Substanz muß deßhalb ebenso wie der Käsestoff einer genaueren Untersuchung unterworfen werden. Ich hatte gegenwärtig keine Gelegenheit, die Stickstoffbestimmung zu wiederholen.

Digitized by Google

Oxy-protein aus Fibrin.

Behandelt man rein weißes, durch Alkohol, dem ein wenig Ammoniak zugesetzt ist, von der Blutfarbe befreites, gut ausgewaschenes Fibrin von Ochsenblut mit einer verdünnten Kalilauge auf dem Wasserbade, mit Berücksichtigung der Vorsichtsmaaßregeln für die Proteinbereitung, so erhält man einen Körper, der den Charakter des Fibrins behalten hat, nämlich mehr Sauerstoff, als das Protein enthält. Dieser Körper ist Oxy-protein und enthält, wie das Protein aus Eiweiß, $S^2 O^2$, jedoch nur 1%. Er ist vollkommen weiß und besitzt die meisten Eigenschaften des Proteins.

Bei 130° getrocknet wurde bei zwei verschiedenen Bereitungen erhalten:

I. 0,462 gab 0,003 Asche.

0,973—6 = 0,967 gab 1,887 CO^2 und 0,589 $H^2 O$.

0,458—3 = 0,455 „ 0,887 „ „ 0,283 „ „

0,774—5 = 0,769 „ 44,5 CCN vor dem Versuche bei 18,5° und 763,1 mm. und 136 CCN nach dem Versuche bei 17° und 765,8 mm.

1,044, mit Soda und Salpeter verbrannt, gab 0,053 Ba O, SO^3 = 1,1% $S^2 O^2$ (siehe ferner hieroben p. 180).

II. 0,645 gab 0,006 Asche.

0,677—6 = 0,671 gab 1,3025 CO^2 und 0,422 $H^2 O$.

Digitized by Google

		I.	II.
C	53,23	53,23	53,00
H	6,79	6,91	6,99
N		14,12	
O		24,64	
$S^2 O^2$		1,10	

Wird dieses Resultat um $S^2 O^2$ reducirt, so erhalten wir:

C 53,8
H 7,0
N 14,3
O 24,9.

Die Substanz reagirte durchaus nicht auf Silberblech und war in Alkohol, mit dem sie ausgezogen worden war, unauflöslich. Sie kann durch nichts anderes bezeichnet werden, als durch:

	At.	berechnet
C	36	53,6
H	54	6,7
N	8	13,9
O	13	25,8

das heißt: sie ist Oxy-protein.

Ich bin geneigt, dieses Produkt der Einwirkung des Kalis auf Fibrin für das normale Produkt zu halten; einen Niederschlag, der mehr Kohlenstoff gibt, bis zu 54%, erhielt ich niemals von rein weißer Farbe, und ich muß deßhalb selbst dessen Charakter als Protein bezweifeln. Der erwähnte Körper aber ist weiß, wie ich denn auch jetzt im Stande bin ebenso das Protein aus Eiweiß zu erhalten.

Digitized by Google

Tri-oxy-protein.

Uebergießt man Proteinchlorit mit Ammoniak, das mit vielem Wasser verdünnt ist, so wird dasselbe unter Stickstoffentwicklung aufgelöst. Dampft man die Flüssigkeit zur Trockene ab und zieht den Rückstand mit Alkohol aus, so erhält man Salmiak und einen in Alkohol unauflöslichen Körper, der Tri-oxy-protein genannt wird *).

Derselbe Körper wird viel reiner erhalten, wenn Eiweiß, Fibrin, Speckhaut des Blutes ꝛc. mit Wasser gekocht werden, das Wasser abgedampft und der hierbei erhaltene Rückstand mit Alkohol ausgezogen wird.

Ich will wieder zuerst die alten analytischen Resultate mittheilen **).

(C = 75,12; N = 87,5.)

Aus Eiweiß:

C	50,6	50,2	49,7	49,5	49,9
H	6,6	6,8	6,8	6,4	6,8
N	15,2			14,7	
O	27,6			27,4.	

Aus Fibrin, durch Kochen mit Wasser:

C	50,3	50,7	50,9
H	6,5	6,6	6,8
N		14,8	15,5
O		27,9	26,8.

*) Bulletin 1839, p. 404.

**) Scheik. Ondez. Deel I. p. 259 u. 567.

Digitized by Google

Aus Eiweiß, durch Kochen mit Wasser:

C	50,5	51,0
H	6,8	6,6
N	14,9	
O	27,8.	

Die Analysen von Substanzen so sehr verschiedenen Ursprungs, welche doch die nämlichen Eigenschaften zeigen, können uns nicht irre führen, wollte man nicht die analytische Chemie selbst in Zweifel ziehen. Die Frage ist einfach die, ob die Bedeutung, die den analytischen Resultaten beigelegt worden, richtig gewesen. Oberflächlich betrachtet scheint diese ganz und gar unrichtig, denn ein Tri-ory-protein, nach der Formel $C^{36} H^{50} N^8 O^{10} + 2 H^2O$, oder $H^2 O$ kommt daraus nicht zum Vorschein.

	At.	berechnet	At.	berechnet
C	36	50,6	36	51,6
H	56	6,5	54	6,4
N	8	13,1	8	13,3
O	16	29,8	15	28,7.

Der Stickstoff ist hier um 1,5 % verschieden, und dieser Fehler wäre demnach mehrmals begangen worden. In der That aber sind alle erwähnten Analysen genau und richtig. Die genannten Körper nämlich sind Ammoniakverbindungen des Tri-ory-proteins; sie enthalten auf 2 Aeq. 1 Aeq. Ammoniak, und dies liefert den Schlüssel zu dem, was ich früher gefunden und Schröder bestätigt hat, daß in 100 Theilen der neutralen Kupfer-, Blei- und Silbersalze nur vorkommen:

Cu O 3,64, Pb O 11,55, Ag O 10,93, das ist die Hälfte von dem, was die Formel $C^{36} H^{54} N^8 O^{15}$ verlangt.

Berechnen wir darnach die organische Substanz selbst, so erhalten wir:

Digitized by Google

		berechnet
C	72	51,1
H	114	6,6
N	18	14,6
O	30	27,7

$= 2\,(C^{36}H^{50}N^{8}O^{13}) + N^{2}H^{8}O + 3\,H^{2}O.$

Für das Kupfersalz*) haben wir dann:

	gefunden	At.	berechnet
C	48,9	72	49,4
H	6,5	112	6,3
N	14,7	18	14,4
O	26,3	29	26,3
Ca O	3,6	1	3,6

$= (C^{36}H^{52}N^{8}O^{14} + N^{2}H^{8}O) + (C^{36}H^{52}N^{8}O^{14} + Cu\,O)$

und für die von Schröder analysirten**) Blei- und Silbersalze:

	gefunden	At.	berechnet
C	44,6	72	45,6
H	5,7	112	5,8
N	13,8	18	13,0
O	24,3	29	24,1
Pb O	11,6	1	11,5

$= (C^{36}H^{52}N^{8}O^{14} + N^{2}H^{8}O) + (C^{36}H^{52}N^{8}O^{14} + Pb\,O).$

	gefunden	At.	berechnet
C	44,8	72	45,4
H	5,7	112	5,7
N	12,7	18	12,9
O	25,9	29	24,1
Ag O	10,9	1	11,9

$= (C^{36}H^{52}N^{8}O^{14} + N^{2}H^{8}O) + (C^{36}H^{52}N^{8}O^{14} + Ag\,O).$

---

*) Bulletin 1839, p. 407.

**) Scheik. Onderz. Deel I. p. 263.

Digitized by Google

Wenn sich dies wirklich so verhält, so muß sehr verdünnte Kalilauge Ammoniak austreiben und nach der Entfernung desselben ein Körper erhalten werden, der durch $C^{36} H^{54} N^8 O^{15} + H^2 O$ versinnlicht werden kann. Beides findet in der That statt.

Löst man die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur in sehr verdünnter Kalilauge auf, so entwickelt sich Ammoniak, und sättigt man das Kali nach gelinder Erwärmung mit Essigsäure, verdampft man zur Trockene und zieht das essigsaure Kali mit Alkohol aus, so erhält man die genannte Verbindung, die nach der jetzt mitgetheilten Formel ein wahres Trioxy-protein ist.

Die Sache selbst bleibt also unverändert, aber die Form erleidet eine Abänderung. Aus $C^{36} H^{50} N^8 O^{10}$ bildet sich

$$C^{36} H^{50} N^8 O^{10} + Cl^2 O^3,$$

und beim Auflösen desselben in Ammoniak, unter Stickstoffentwicklung, Salmiak und $C^{36} H^{50} N^8 O^{13}$. Mit der zersetzten Verbindung war $H^2 O$ verbunden; ihre Formel ist daher $C^{36} H^{52} N^8 O^{14}$; dessen ungeachtet kann man sie Tri-oxy-protein nennen, weil sie entsteht, indem 1 Atom Protein 3 Atome O aufnimmt.

Es ist beachtenswerth, daß, während dieser Körper aus Proteinchlorit durch Auflösen in Ammoniak gebildet wird, stets ein wenig Benzoilwasserstoff entwickelt wird; dieser Punkt, der zu der Constitution des Proteins leiten kann, verdient eine genauere Untersuchung.

Digitized by Google

Horngewebe.

Haare, Horn, Fischbein ꝛc., schon früher zu den Proteinkörpern gezählt, unterstützen kräftig die Vorstellungsweise, daß Sulphamid in Verbindung mit Protein die eiweißartigen Substanzen im Allgemeinen constituirt. Der Kürze halber verweise ich auf die Abhandlungen von van Laer, Tilanus und van Kerckhoff, aus denen hervorgegangen ist, daß sie alle unter dem Einfluß einer warmen Kalilauge Oxyprotein, und einige auch Protein liefern. Gegenwärtig kann ich nicht mit Sicherheit angeben, welche

$$C^{36}\,H^{50}\,N^{8}\,O^{10},$$

und welche $C^{36}\,H^{50}\,N^{8}\,O^{11}$ enthalten.

In dem Zelleninhalt dieser Gewebe kommen kleine Mengen von Substanzen vor, die die scheinbare Zusammensetzung der Zellenwand modificiren; Pigment und andere Beimengungen sind die Ursache, daß das Resultat der Elementaranalyse nicht vollkommen scharf ausfallen kann. Sie sind jedoch alle Sulphamidverbindungen.

Fischbein.

Die Analysen des Fischbeins, von van Kerckhoff veröffentlicht (Scheik. Onderz. Deel II. pag. 385), haben das Folgende gegeben: (C = 75,12; N = 87,5.)

Für den Stickstoff ist bei der Wiederholung der Versuche gegenwärtig dieselbe Quantität gefunden worden:

0,767 aschenfrei gab 101 CC feuchten N bei 12° C und 762,5 mm. — N = 15,75.

0,526 aschenfrei gab 70 CCN bei 21° C und 763 mm. N = 15,44.

Digitized by Google

C	51,0	50,9	50,7	51,0	50,6	50,6
H	6,6	6,9	6,8	6,8	6,7	6,8
N	15,6	15,7	15,7			
O	23,2	22,8	23,2			
S	3,6	3,7	3,6	3,6	3,7.	

Wir haben also für das Durchschnittsresultat:

		reducirt um SN^2	H^4
C	50,8	50,8	54,7
H	6,8	6,3	6,8
N	15,7	12,6	13,6
O	23,1	23,1	24,9
S	3,6		
	100,0	92,8	100,0.

In 100 Theilen dieser Verbindung kommen 7,2 Theile Sulphamid vor.

Haare.

Nach den Analysen von van Laer und Scherer bestehen die Haare aus (C = 75,12; N = 87,5):

Scherer (Ann. d. Chemie u. Pharm. Oct. 1841, p. 55).

C	50,8	49,9	49,9
H	6,7	6,8	6,6
N	17,9		
OS	24,9.		

van Laer (Scheik. Onderz. Deel I. p. 176).

C	49,9	
H	6,4	6,4
N	17,1	
O	21,1	
S	5,5	4,6.

Digitized by Google

Die Quantität Schwefel, durch Verbrennen mit Soda und Salpeter erhalten, war ungefähr dieselbe, wie die von van Laer früher gefundene. Van Laer fand 5,4 bis 4,6 %.

0,932 bei 130° getrocknet gab 0,364 Ba O, SO^3 = 5,39 % S.

0,594 gab 0,237 Ba O, SO^3 = 5,50 S.

Es ist in Haaren eine geringe Menge schwefelsaurer Salze enthalten.

Die Analyse von weißem Haar aus dem Schwanz einer Kuh, mit Aether ausgezogen, gab, bei 130° getrocknet:

0,358 gab 0,002 Asche.

0,614 „ 85 CC feuchten N bei 12° C und 762,6 mm.

0,542 „ 0,999 CO^2 und 0,326 H^2 O:

C 50,6
H 6,7
N 16,8.

Nach van Laer's Analysen haben wir also:

		reducirt um	SN^2H^4
C	49,9	49,9	55,5
H	6,4	5,8	6,4
N	17,1	12,7	14,1
O	21,6	21,6	24,0
S	5,0		
	100,0	90,0	100,0.

In 100 Theilen Haare sind demnach 10 Theile Sulphamid enthalten.

Nägel.

Die folgenden Analysen von Menschennägeln, von Pferdehufen und von Kuhklauen nähern sich einander so sehr, daß sie für dieselben Substanzen angesehen werden dürfen. Die Stickstoff- und Schwefelbestimmungen, die nach meinen frühe-

Digitized by Google

ren Angaben*) ein wenig zu hoch angegeben wurden, habe ich jetzt wiederholt. Die Substanzen wurden bei 130° getrocknet.

Menschennägel.

0,307 gab 0,003 Asche.

0,616—6 = 0,610 gab 1,125 CO^2 und 0,381 H^2O.

0,487—5 = 0,482 „ 124 CC Stickstoff vor dem Versuch bei 12°,5 und 763,8 mm., und 190 CC Stickstoff nach dem Versuch bei 10,5° und 763,3 mm.

0,434 gab 0,100 Ba O, SO^3 (beim Verbrennen mit Nitrum und Soda).

C	50,1
H	6,9
N	17,3
O Ph	22,5
S**)	3,2.

Kuhklauen.

0,249 gab 0,001 Asche.

0,487 aschenfrei gab 0,900 CO^3 und 0,296 H^2O.

0,510 „ „ 72,5 CC feuchten N bei 12° C u. 755 mm. N = 16,80.

1,685 in Salpetersäure aufgelöst, filtrirt und mit einer Lösung von 0,350 Eisendraht in Salpetersäure vermischt, mit Ammoniak gefällt, gab 0,524 Eisenoxyd und phosphorsaures Eisenoxyd, oder Phosphor 0,7 %.

1,070 gab 0,263 Ba O, SO^3 (beim Verbrennen mit Soda und Salpeter.

---

*) Physiol. Chemie, p. 564.

**) Physiol. Chemie, p. 564, war dieser Schwefel zu niedrig angegeben.

Digitized by Google

		reducirt um SN^2H^4 u. $Ph^2N^2H^4$	
C	50,2	50,2	54,4
H	6,8	6,3	6,8
N	16,8	13,6	14,8
O	22,1	22,1	24,0
S	3,4		
Ph	0,7		
	100,0	92,2	100,0.

Pferdehufen.

0,380 gaben 0,002 Asche.

0,571 aschenfrei gab 1,056 CO^2 und 0,356 H^2O.

0,654 „ „ 92 CC feuchten N bei 12° C u. 760,2 mm.

0,502 gab mit 0,348 Eisendraht 0,511 Eisenoxyd und phosphorsaures Eisenoxyd.

1,460 gab 0,307 Ba O, SO^3.

		reducirt um SN^2H^4 u. $Ph^2N^2H^4$	
C	50,5	50,5	54,2
H	7,0	6,5	7,0
N	16,7	13,7	14,7
O	22,5	22,5	24,1
S	3,0		
Ph	0,5		
	100,0	93,2	100,0.

Kuhhorn.

Tilanus erhielt für Kuhhorn die folgenden Resultate (Scheik. Onderz. Deel III. p. 306) (C = 75,12; N = 87,5):

Beim Verbrennen mit Soda und Salpeter wurde dieselbe Quantität S wie früher erhalten. 0,843 gab 0,214 Ba O, SO^3 = 3,5 % S.

Digitized by Google

C 50,0	49,9	49,9
H 6,5	6,8	6,8
N 16,3.		

Bei Wiederholung dieser Versuche (Phys. Chemie, p. 568) wurden diese Resultate vollkommen bestätigt; gegenwärtig erhielt ich bei den Analyse eines weißen Kuhhorns:

0,725 aschenfrei gab 102 CC feuchten N bei 12° C und 762,6 mm. N = 16,82.

C	50,1
H	6,8
N	16,2
O	23,5
S	3,4.

Im Mittel daher:

		reducirt um SN^2H^4	
C	50,0	50,0	53,7
H	6,8	6,3	6,8
N	16,5	13,5	14,5
O	23,5	23,5	25,0
S	3,4		
	100,0	93,1	100,0.

In diesen Hörnern ist deßhalb 6,8 % Sulphamid enthalten.

Aus allen genannten Horngeweben entsteht bei der Behandlung mit Kali ein Körper, der weniger Stickstoff enthält, als die ursprüngliche Substanz, und der den Schwefel unter der ursprünglichen Form, in der er nämlich auf Silberblech reagirt, verliert, und nur eine kleine Quantität Schwefel, die nicht auf Silber reagirt, zurückhält.

Dieses veränderte Verhalten deutet genau auf die Austreibung von SN^2H. Auf pag. 251—252 weiter oben sind die Substanzen erwähnt, die Sulphamid verloren haben. Die

Digitized by Google

Reaktion und die veränderte Zusammensetzung der Horngewebe, wenn dieselben entweder mit Kali oder nicht mit demselben behandelt worden; die Einwirkung des Chlors auf dieselben (pag. 242) ꝛc. bestätigen daher zusammen unsere Ansicht von ihrer Constitution.

Schildkrot ist ein Gemenge und gehört nicht zu den einfachen Proteinkörpern.

Oberhaut nähert sich dem Horn. Ich hatte gegenwärtig keine Masse derselben, um die Schwefelbestimmung zu wiederholen; dieselbe ist früher ohne Zweifel zu niedrig angegeben worden.

Digitized by Google

Abſchluß.

1) Die eiweißartigen Körper, die bis jetzt unterſucht worden ſind, können als Verbindungen von $C^{36} H^{50} N^{8} O^{10}$ mit Sulphamid und Phosphamid in verſchiedenen Verhältniſſen betrachtet werden.

2) Andere, welche ſich an die oben erwähnten Körper anſchließen, ſind $C^{36} H^{50} N^{8} O^{11}$ und $C^{36} H^{50} N^{8} O^{13}$ und können Ory-protein genannt werden.

3) Schwefel iſt kein weſentlicher Beſtandtheil des Niederſchlags, der durch Eſſigſäure in einer Auflöſung der eiweißartigen Subſtanzen in Kali, in der Wärme bereitet, erzeugt wird; die Quantität deſſelben iſt verſchieden; die Form dieſer Schwefelverbindung die der unterſchwefeligen Säure.

Digitized by Google

Ueber Behenöl

von

Dr. A. Völcker.

Herr Prof. Mulder, unter deſſen Leitung ich die chemiſche Unterſuchung des Behenöls ausgeführt habe, hatte die Güte, dem Berichte über dieſelbe folgende Einleitung voraus zu ſchicken:

„Das jederzeit fühlbare Bedürfniß fetter, nicht oder nur langſam ranzig werdender Oele heißt uns das Beſtreben des Herrn Baron von Raders, in den weſtindiſchen Kolonien eine Pflanze anzubauen, die ein ſolches Oel in reichlicher Menge liefert, in hohem Grade anerkennen. Seiner Sorgfalt hat man es zu verdanken, daß bis zu dem 1. Jan. 1846 auf Curacao über 20,000, auf Bonaire 110,000, auf Aruba 18,000 Bäume angepflanzt waren. Dieſe Bäume ſind unter dem Namen Kelorbäume angewandt, ihre Samen liefern ein Oel, das, früher in der Arzneikunde bekannt, von der Cacaobutter verdrängt wurde, das aber, was deſſen Güte und Brauchbarkeit betrifft, keinem andern Oele nachſteht. Das durch Auspreſſen der Samen erhaltene Oel wird in Frankreich mit 20 Francs für das Kilogramm bezahlt: ein Preis, der den Maaßſtab für den Werth und die Koſtbarkeit dieſes Produkts abgibt.“

Digitized by Google

„Ich mußte also erfreut darüber sein, von Sr. Excellenz dem Minister der Colonien mit der Untersuchung dieses Oeles beauftragt zu werden, und theile in Folge derselben Einiges mit, was dazu beitragen kann, dasselbe mehr unter uns bekannt zu machen, als es bis jetzt zu sein scheint.“

„Die Pflanze kommt unter dem Namen von Hyperanthera Moringa Vahl., Guilandina Moringa Lin., Aroma Morunga Lour., Moringa Zeylanica Lam., Moringa Oleifera Lam., Moringa Nux ben Desf., Moringa pterygosperma Gärtn., Decandria Monog., Leguminosæ vor, und ist ein Baum, der in Syrien, Egypten, Malabar, auf Ceylon, an vielen Orten in Amerika und anderwärts ziemlich häufig vorkommt; ein hoher Baum, mit glattem Stamme und doppelt gefiederten Blättern, der 1½ Fuß lange, dreiseitige Schoten trägt, welche eine weiche Substanz und dreikantige graue Samen, von der Größe einer Haselnuß, einschließen. Die weiche Substanz der Schoten und der Wurzel können als Nahrungsmittel dienen. Die Samen sind nicht geflügelt, sie sind mit einer grauen, dünnen, leicht zerbrechlichen Samendecke umgeben, welche die Nuces Behen, Balani myrepsicæ, Glandes unguentariæ umschließen, diese liefern ein Viertel ihres Gewichtes an Behenöl, ol. balatinum, ol. balanium, ol. balaninum, ol. balzaninum. Die Samen haben einen bitteren, scharfen Geschmack, und verursachen Purgieren. Das durch Auspressen daraus bereitete Oel jedoch schmeckt angenehm milde, besitzt keine purgierende Eigenschaft, sondern befördert, ebenso wie Olivenöl, milde den Stuhlgang. Ein Eßlöffel voll davon eingenommen, wirkt nicht die geringste unangenehme Empfindung.“

„Es hat ein specifisches Gewicht von 0,912, eine sehr hellgelbe Farbe, ist in warmen Tagen vollständig flüssig, bei niederigeren Temperaturen dickflüssig und im Winter meistens fest; es ist ganz geruchlos, reagirt neutral und wird, selbst

Digitized by Google

dann, wenn es bei einer erhöhten Temperatur der Luft ausgesetzt ist, in sehr langer Zeit nicht ranzig. Aus diesem Grunde verdient es den Vorzug vor vielen fetten Oelen, und steht keinem andern an Reinheit des Geschmacks oder irgend einer andern Eigenschaft nach."

„In Italien wendet man es sehr häufig zur Bereitung von Parfümerieölen an. Zu diesem Zwecke tränkt man Tücher mit Behenöl, schüttet wohlriechende Blumen auf dieselben und preßt, so daß das flüchtige Oel der Blumen in das Behenöl eindringe. In Indien hat man ihm das eigenthümliche Vermögen zugeschrieben, Rheumatismus und Podagra zu heilen, wenn man es in die Haut einreibt, ein Umstand, der aus einer allgemeinen Eigenschaft der fetten Oele und keineswegs aus einem specifischen Vermögen desselben abgeleitet werden muß. Dieser Gebrauch reiht dieses Oel wieder an die erweichenden, nicht ranzig werdenden Oele."

„So wie ich dieses Oel kennen gelernt habe, ist es zu Arznei- und Hausgebrauch eben so anwendbar, als das beste Olivenöl, und es kann überall, wo dessen stärkere Consistenz nicht hinderlich ist, als eines der besten Oele angewendet werden."

„Die chemische Untersuchung, unter meinen Augen von Dr. A. Völcker ausgeführt, hat nachstehende Resultate geliefert."

Digitized by Google

Chemiſche Unterſuchung des Behenöls.

Um die Säuren des Behenöls, welches bei 15° C noch dickflüſſig und erſt bei 25° vollkommen geſchmolzen erſcheint, einer Unterſuchung zu unterwerfen, verſeifte ich letzteres mit Kali und zerſetzte die Seife mit Salzſäure. Das Behenöl verſeifte ſich mit Kali vollkommen, allein zur vollſtändigen Verſeifung der letzten Antheile unzerlegten Oels bedarf es eines längere Zeit fortgeſetzten Kochens mit concentrirter Kalilauge. Die aus der durchaus fetten Seife vermittelſt Salzſäure abgeſchiedenen fetten Säuren wurden zwiſchen Fließpapier ſtark gepreßt, um die flüſſigen Säuren von den feſten zu trennen. Aus 400 Gr. Behenöl erhielt ich 68 Gr. feſte Säuren. Sie wurden in heißem Weingeiſt von gewöhnlicher Stärke aufgelöſt, die beim Erkalten ausgeſchiedenen Kryſtalle geſammelt und durch Preſſen getrocknet. Beim Auflöſen in Alkohol blieben einige Flocken einer fetten Säure zurück, die erſt durch eine große Menge ſtarken kochenden Alkohols aufgelöſt wurden und ſich daraus beim Erkalten als ſtark glänzende kryſtalliniſche Blättchen ausſchieden. Durch mehrmaliges Umkryſtalliſiren derſelben wurde eine Säure erhalten, deren Schmelzpunkt conſtant bei 83° C war. Die geringe Menge dieſer in dem von mir unterſuchten Behenöl enthaltenen Subſtanz erlaubte mir nicht, eine nähere Unterſuchung damit anzuſtellen. Die einzige damit gemachte Analyſe gab folgendes Reſultat:

C 81,63
H 13,86.

Nachdem dieſe Subſtanz von den andern fetten Säuren abgeſchieden war, wurde dieſelbe in ſtarkem Alkohol aufgelöſt

Digitized by Google

und die beim Erkalten erhaltenen Krystalle in der Art umkrystallisirt, daß das zuerst Auskrystallisirte bei Seite gesetzt wurde, um die etwa noch vorhandenen bei obiger Behandlung mit aufgelösten Antheile der bei 83° schmelzenden Substanz zurückzuhalten. Die später ausgeschiedenen Krystalle, die gebildet wurden, so lange die Flüssigkeit noch ziemlich warm war, wurden wieder besonders genommen, sowie die zuletzt abgeschiedene Säure. Jede dieser beiden Portionen wurde sechs bis achtmal umkrystallisirt, nämlich so lange bis das zuerst Auskrystallisirte mit dem zuletzt Auskrystallisirten gleichen Schmelzpunkt zeigte. Auf diese Weise erhielt ich zwei Massen, von constantem Schmelzpunkt. Die erstere schmolz bei 76° und erstarrte zwischen 70 und 72°; des Schmelzpunkt bei der anderen war 59 — 60° C.

Die bei 76° C schmelzende fette Säure erstarrte zu glänzenden, blendend weißen, nadelförmigen Krystallen, die zu Pulver gerieben werden können, und sich im Aeußern von Stearinsäure nicht unterscheiden lassen. Allein außer dem etwas höheren Schmelzpunkt weichen sie in der Zusammensetzung von Stearinsäure ab. Ich habe diese fette Säure, die einen größeren Kohlenstoffgehalt als die Stearinsäure zeigt, Behensäure genannt.

Die analytischen Resultate sind:

1) 0,2555 gab 0,727 CO^2 und 0,295 HO.
2) 0,356 „ 1,014 „ „ 0,415 „
3) 0,30925 „ 0,8825 „ „ 0,363 „
4) 0,219 „ 0,623 „ „ 0,246 „

Dies entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
C	77,68	77,76	77,89	77,68
H	12,65	12,92	13,01	12,46
O	9,67	9,32	9,10	9,86.

Digitized by Google

Zur Bestimmung des Atomgewichts wurde das durch Fällung einer alkoholischen Auflösung der Sodaseife mit neutralem essigsaurem Bleioxyd dargestellte Bleisalz untersucht.

0,941 gab 0,1725 Blei und 0,060 Bleioxyd = 26,17 Pb O p. Ct.

0,798 gab 0,125 Blei und 0,072 Bleioxyd = 25,86 Pb O.

Ferner gaben mit Kupferoxyd verbrannt:

0,3005 Bleisalz 0,6465 CO^2 und 0,257 HO.
0,3375 „ 0,7205 „ „ 0,2895 „

Dies gibt in 100 Theilen:

	I.	II.
C	58,75	58,30
H	9,49	9,51
O	5,92	6,03
Pb O	25,86	26,16.

Berechnet man nach diesen Analysen die Zusammensetzung für das Bleisalz, so stimmt damit am besten folgende Formel:

$$C^{42} H^{82} O^3 + Pb O.$$

Nach dieser Formel erhält man für das Bleisalz folgende Zahlen:

		in 100 Th.
42 At. Kohlenstoff	3155,04	58,84
82 „ Wasserstoff	511,68	5,54
3 „ Sauerstoff	300,00	5,57
1 „ Bleioxyd	1394,64	26,05
	5361,36	100,00.

Das Atomgewicht der wasserfreien Säure beträgt hiernach 3966; durch den Versuch wurde 3936 gefunden. Die hypothetische Zusammensetzung der wasserfreien Säure ist also:

Digitized by Google

		in 100 Th.
42 At. Kohlenstoff	3155,04	79,54
82 „ Wasserstoff	511,68	12,89
3 „ Sauerstoff	300,00	7,57
	3966,72	100,00.

Das Hydrat der Säure nach dieser Formel berechnet gibt folgende Zahlen:

		in 100 Th.
42 At. Kohlenstoff	3155,04	77,35
84 „ Wasserstoff	524,16	12,84
4 „ Sauerstoff	400,00	9,81
	4079,20	100,00.

Das Natronsalz wurde dargestellt durch Verseifen der Säure mit überschüssigem kohlensaurem Natron, Auflösen der getrockneten Seife in absolutem Alkohol, Abfiltriren von dem zurückbleibenden Ueberschuß von kohlensaurem Natron und völliges Trocknen im Wasserbade. Durch Auflösen in Alkohol erhält man eine klare, galatinöse Masse, die auch nach langem Stehen kein Krystall absetzt; hat man aber den Seifenleim mit vielem Alkohol verdünnt, so scheidet sich aus der gallertartigen Masse das Natronsalz nach einiger Zeit in krystalinischen Körnchen aus, wodurch das behensaure Natron leicht von stearinsaurem unterschieden werden kann, welches letztere mit Alkohol ebenfalls eine gallertige Masse bildet, aus der es sich jedoch nach einiger Zeit in nadelförmigen Krystallen abscheidet.

0,556 Natronsalz gab 0,110 Na O, SO^3 8,658 Na O, p. Ct.
0,7795 „ „ 0,1535 „ „ „ 8,618 „ „ „ „

Ferner gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt:

0,324 Natronsalz 0,854 CO^2 und 347 HO.
0,3255 „ 0,862 „ „ 343 „

Digitized by Google

Woraus sich ergibt:

	I.	II.
C	71,95	72,30
H	11,88	11,68
O	7,95	7,36
Na O	8,62	8,66.

Die theoretische Zusammensetzung verlangt:

		in 100 Th.
42 At. C	3155,04	72,43
82 „ H	511,68	11,74
3 „ O	300,00	6,88
1 „ Na O	389,73	8,95
	4356,45	100,00.

Das Barytsalz, in seinen physikalischen Eigenschaften nicht von stearinsaurem Baryt zu unterscheiden, wurde erhalten durch Fällung einer weingeistigen Lösung des Natronsalzes mit Chlorbarium. Von dem Barytsalze wurde erhalten durch Verbrennen und Versetzen mit Schwefelsäure: auf 0,439 Substanz 0,125 Ba O, SO^3, dies gibt 18,708 Ba O, p. Ct.; nach der Berechnung hätte 19,41 Ba O gefunden werden müssen.

Ferner gaben:

0,346 behensaurer Baryt 0,822 CO^2 und 0,326 HO, wonach die procentische Zusammensetzung:

	gefunden	At.		berechnet
C	64,84	42	3155,04	64,12
H	10,45	82	511,68	10,40
O	6,00	3	300,00	6,07
Ba O	18,71	1	955,29	19,41
	100,00		4922,01	100,00.

Endlich versuchte ich noch den Aether dieser Säure darzustellen; ich bediente mich hiezu des salzsauren Gases, das ich

Digitized by Google

bis zur Sättigung in die Lösung der Säure in absolutem Alkohol leitete. Noch ehe die Flüssigkeit vollkommen mit salzsaurem Gase gesättigt war, schieden sich schon einige Krystalle des gebildeten Aethers ab. Die Flüssigkeit wurde ein wenig erwärmt und darauf die Salzsäure durch bloßes Schütteln mit warmen Wasser vollständig entfernt.

Ich erhielt ein schönes, halbdurchsichtiges, geruchloses, ungefärbtes, krystallinisches Produkt, dessen Schmelzpunkt bei 48 — 49° lag. Mit Kali gekocht, schied sich beim Zusatz von Salzsäure die unveränderte Säure und Alkohol ab.

Von diesem Aether gab 0,219 Substanz 0,6305 CO^2 und 0,2565 H^2O.

Dies gibt in 100 Theilen:

C	78,608
H	12,980
O	8,412
	100,000.

Diese Verhältnisse entsprechen einer Verbindung, wo im Säurehydrat das Wasseratom durch 1 Atom Aethyloxyd ersetzt ist, was folgende Zusammensetzung gibt:

				in 100 Th.
C	42		3155,04	78,01
H	82		511,68	12,96
O	3		300,00	9,03
				100,00.
Aethyloxyd 1		4 C	300,48	
		10 H	62,40	
		1 O	100,00	
			4429,60.	

Ich habe oben erwähnt, daß durch öfteres Umkrystallisiren des 2ten Theiles der festen Säuren eine fette Säure erhalten wurde, deren Schmelzpunkt zwischen 59 und 60 liegt. Diese

Säure zeigt im Aeußern alle Eigenschaften der Margarinsäure, wie sie auch die Elementaranalyse des Hydrats und des Bleisalzes bestätigt wurde.

0,333 Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gab 0,905 CO^2 und 0,389 H^2O.

0,274 Substanz gab 0,758 CO^2 und 0,313 H^2O, woraus sich für das Hydrat folgende Zusammensetzung ergiebt:

		gefunden	
		I.	II.
34 At. Kohlenstoff	2554,08	75,36	75,52
68 „ Wasserstoff	424,32	12,89	12,68
4 „ Sauerstoff	400,00	11,75	11,80
	3378,10	100,00	100,00.

berechnet
C 75,60
H 12,56
O 11,84
100,00.

Durch Verbrennen erhielt ich aus dem Bleisalze:

Auf 0,842 Substanz 0,182 Blei und 0,054 Bleioxyd.

Dies gibt in 100 Theilen 29,577 Bleioxyd.

0,746 Substanz gab 0,163 Blei und 0,045 Bleioxyd = 29,448 Pb O, p. Ct.

Ferner gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd:
0,362 margarinsaures Bleioxyd 0,724 CO^2 und 0,286 H^2O.
0,284 „ „ 0,5685 „ „ 0,228 „ „
wonach sich folgende Resultate herausstellen:

			gefunden in 100 Th.		berechnet
C	34	2554,08	54,60	54,66	54,81
H	66	411,84	8,84	8,91	8,84
O	3	300,00	6,98	6,85	6,42
Pb O	1	1494,64	29,58	29,58	29,93
		4660,56	100,00	100,00	100,00.

Digitized by Google

Die in dem Behenöl enthaltenen flüssigen Säuren wurden zur näheren Untersuchung mit Bleioxyd verseift, die gut getrocknete Bleiseife alsdann mit Aether übergossen. Das in dem Aether gelöste ölsaure Bleioxyd wurde mit Salzsäure zerlegt, wodurch nach dem Abdestilliren des Aethers die Oelsäure als eine schwach gelbliche Flüssigkeit erhalten wurde.

Es ist unmöglich, aus der so erhaltenen Oelsäure übereinstimmende Resultate über ihre Zusammensetzung zu erhalten, da sie schon in gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff begierig aufnimmt, bei erhöhter Temperatur geschieht dies noch in höherem Grade, sie färbt sich dabei immer dunkler und nimmt einen stechenden wiedrigen Geruch an.

Die Analysen, die mit roher Oelsäure angestellt wurden, gaben unter andern folgende Resultate:

In 100 Theilen Oelsäure waren enthalten:

C	72,73	71,29	73,34
H	11,31	10,68	12,06
O	15,96	18,03	14,60
	100,00	100,00	100,00.

Ich versuchte deßhalb, reine Oelsäure nach der Methode, die Gottlieb in seiner schönen Arbeit über die Oelsäure angibt, darzustellen. Zu dem Ende wurde die rohe Oelsäure mit überschüssigem Aetzammoniak verseift, die erhaltene Ammoniakseife alsdann mit Chlorbarium bei Abschluß der Luft gefällt, der entstandene Niederschlag schnell von der Flüssigkeit abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Durch Auflösen in starkem, kochenden Alkohol, Abfiltriren von dem Ungelösten und erkalten lassen, erhielt ich, nachdem diese Operation einigemal wiederholt worden, den ölsauren Baryt als ein leichtes, schneeweißes Pulver; dasselbe mit Weinsteinsäure zerlegt, liefert reine Oelsäure als eine vollkommen farblose, wasserhelle Flüssig-

Digitized by Google

keit, die schon über 0° zu einem krystallinischen Gemenge erstarrte und überhaupt alle Eigenschaften, die Gottlieb von der reinen Oelsäure namhaft macht, zeigte, mit Ausnahme, daß die von mir dargestellte Oelsäure aus Behenöl, wiewohl sehr schwach, sauer reagirt. Es ist mir nicht gelungen, Oelsäure aus Behenöl darzustellen, die keine Spur einer sauren Reaction zeigt, wie Gottlieb dies von der Oelsäure, die er bereitet, angibt. Die Säure, mit Kupferoxyd verbrannt, liefert Resultate, die mit denen, die Gottlieb für Oelsäure aus verschiedenen fetten Oelen erhielt, sehr gut übereinstimmen, was einen neuen Beweis dafür liefert, daß reine Oelsäure aus den verschiedensten Oelen und Fetten immer gleiche Zusammensetzung hat und daher verschiedene Oelsäuren nicht existiren.

1) 0,266 Oelsäure aus Behenöl in luftleeren Räumen über Schwefelsäure getrocknet, geben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,7445 CO^2 und 0,289 H^2O.

2) 0,274 Oelsäure 0,764 CO^2 und 0,3015 H^2O.

3) 0,2445 „ 0,683 „ „ 0,2665 „ „

Das Oelsäurehydrat enthält hiernach in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C	76,50	76,12	76,25
H	12,14	12,20	12,08
O	11,36	11,68	11,67
	100,00	100,00	100,00.

Nach der Formel $C^{36} H^{68} O^4$ berechnet, besteht die Oelsäure in 100 Theilen aus:

		in 100 Theilen
36 At. Kohlenstoff	2704,32	76,64
68 „ Wasserstoff	424,32	12,02
4 „ Sauerstoff	400,000	11,34
	3528,64	100,00.

Digitized by Google

Das Barytsalz auf oben angegebene Weise bereitet gab durch Verbrennen:

0,634 Subsanz 0,181 Ba O, CO^2 = 21,91 Ba O, p. Ct.
0,7645 „ 0,2015 „ „ „ = 21,98 „ „ „ „

Ferner gaben:

0,408 ölsaurer Baryt 0,9205 CO^2 und 0,348 H^2 O.
0,2645 „ „ 0,597 „ „ 0,226 „ „

Dies gibt in 100 Theilen:

			gefunden		berechnet
			I.	II.	
C	36	2704,32	61,59	61,63	61,86
H	66	411,84	9,46	9,50	9,42
O	3	300,00	7,03	6,89	6,86
Ba O	1	955,29	21,92	21,98	21,86
		4371,45	100,00	100,00	100,00.

Durch diese Untersuchung ist das von Prof. Mulder ausgesprochene Urtheil über Behenöl hinreichend bestätigt; Behenöl ist eine Verbindung aus Eleain, Margarin und einer fetten Substanz, die bei dem Verseifen eine fette Säure liefert, die keine Stearinsäure ist, aber sich derselben in ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften nähert. Uebrigens kommt darin eine kleine Menge einer wachsartigen Substanz vor, die jedoch bei keiner Anwendung, die man von diesem Oel machen wird, irgend einen nachtheiligen Einfluß ausüben kann, da deren Menge höchst unbedeutend ist. Was aber auch durch die chemische Untersuchung gefunden werde, die Erfahrung hat das Behenöl als ein ausgezeichnet mildes fettes Oel erwiesen.

Digitized by Google

Ueber amorphes Chinin

von

G. J. Mulder.

Keinen schöneren Dienst hat jemals die Chemie der Arzneikunde erwiesen, als sie dies in der Entdeckung des Chinin gethan hat. Durch dasselbe hat diese Kunst ein Mittel, das, richtig angewendet, selten den Arzt im Stiche läßt; die Bereitungsweise des Chinin ist genau bestimmt und die Kennzeichen seiner Reinheit hängen von so festen Bestimmungen ab, wie man dies von einem so wichtigen Stoff verlangen darf. Der Arzt, der eine intermittens apoplectica zu bekämpfen hat, verläßt sich darauf, als wie auf einen unerschütterlichen Sturmesanker und errettet seinen Kranken von einem beinahe gewissen Tod.

Es sind noch keine Surrogate für Chinin aufgefunden, und sollte das einmal der Fall sein, so müssen diese dasselbe sein, was Chinin ist: ein Heilmittel, das richtig angewendet, selten fehlt; ein Mittel, dessen Aechtheit und Reinheit an unwandelbare Regeln gebunden ist.

Jeder Verständige, jeder, der ein Herz in der Brust trägt, das nicht durch grobe Selbstsucht verstockt ist, wird kein Heilmittel als Surrogat für Chinin anzuempfehlen wagen, wenn

Digitized by Google

es nicht als solches durch eine ausgedehnte ärztliche Erfahrung erkannt worden ist. Die ärztliche Erfahrung allein kann hier ein Urtheil geben, nicht die Chemie. Findet man auch hundert Substanzen, die ebensoviel C H N O als wie Chinin enthalten, die dasselbe Atomgewicht haben, so beweist dies alles nichts für die Heilkräfte dieser Substanzen. Die ganze Reihe der isomeren und polimeren Körper lehrt jeden Chemiker, daß die Eigenschaften, d. h. die Reaktionen, die auf den thierischen Organismus ausgeübt werden, nicht mit der procentischen Zusammensetzung oder dem Aequivalentgewicht im Verhältniß steht.

Ich habe es für meine Pflicht gehalten, die Aufmerksamkeit hierauf zu lenken, da man unlängst (Annal. der Chemie und Pharm., Juni 1846, p. 348) unter dem verführerischen Namen amorphes Chinin eine gewisse unreine, braune Substanz, die auch wohl Chinoïdin genannt wird, als Surrogat für Chinin anempfohlen, und hierzu vor allem die chemische Zusammensetzung zu Hülfe genommen hat. Chinoïdin ist eine braune Substanz, die bei der Bereitung des schwefelsauren Chinins in der Mutterlauge zurückbleibt und vielerlei andere Stoffe enthalten kann. Sättigt man die Lauge, aus der schwefelsaures Chinin auskrystallisirt, mit einem kohlensauren Alkali, so wird ein Niederschlag erzeugt, der das Chinoïdin bilden soll: eine harzartige Substanz, die mit Säuren keine krystallisirbaren Salze bildet, dieselben aber sättigt.

Daß darin ein oder mehrere eigenthümliche Körper vorkommen, ist keinem Zweifel unterworfen, allein man kennt dieselben noch nicht; es ist noch keine Bereitungsweise für eine so wichtige Substanz, wie die ist, die Chinin ersetzen könnte, bekannt; wir besitzen keine Kennzeichen der Aechtheit und Reinheit, im Gegentheil wird dem Betrug die Thüre

Digitized by Google

geöffnet, wenn man braune, harzartige Substanzen für richtige Arzneimittel ausgibt, mögen sie auch Chinolein geben, eine Substanz, die Chinin und Steinkohlen liefern und deßhalb aus ganz verschiedenen Körpern bereitet werden kann; werden sie auch beim Pulverisiren stark elektrisch; seien sie auch schwer in Wasser löslich; schmeckten sie auch bitter; seien sie auch leicht in Alkohol, Aether oder Säuren löslich und aus letzterer Lösung durch Ammoniak fällbar ꝛc. (Annal. ebendas., pag. 350). Dies alles beweist nichts für die heilkräftige Wirkung des Chinoïdins, der unreinen braunen Substanz, die kein Chemiker zu einer chemischen Untersuchung tauglich erachten und die noch viel weniger als ein Ersatzmittel für Chinin gelten kann. Es streitet nach meiner Ansicht nicht nur gegen die ersten Regeln der Arzneikunde, diese braune Substanz für rein zu halten, wenn sie in verdünnten Säuren, Alkohol und Aether auflöslich ist und aus der Auflösung in Säuren durch Ammoniak in unverändertem Gewicht wieder gefällt wird (Annal. ebends. pag. 351), sondern auch gegen die ersten Regeln der Menschlichkeit, denn manche schmutzige braune Substanz entspricht vollkommen denselben Erfordernissen.

Was nun die gefundene Zusammensetzung dieses braunen Körpers anbetrifft, so würde dies noch nichts für dessen Heilkräfte beweisen, wenn sie auch vollkommen identisch mit Chinin wäre. Allein es scheinen, wie dies zu erwarten war, sehr große Differenzen zu bestehen. Eine Sorte Chinoïdin gab 8,04, eine andere 9,54% N; eine Sorte gab 73,14, eine andere 74,33% C.

Berechnen wir nun die Zusammensetzung dieser Gemenge, so erhalten wir, wenn wir H = 7,69 bis 7,57% setzen, (Annal. 1846, Juni pag. 352) für die erste und für die dritte Sorte der braunen harzartigen Chininsubstanz:

(C = 75; H = 6,25; N = 87,5.)

Digitized by Google

	Erſte Sorte.			Dritte Sorte.			Chinin.	
	gef.	At.	berech.	gef.	At.	berech.	At.	berech.
C	73,14	42	72,9	74,33	36	74,5	20	74,1
H	7,69	52-54	7,4	7,57	44	7,6	24	7,4
N	8,04	4	8,1	9,54	4	9,6	2	8,6
O	11,13	5	11,6	8,56	3	8,3	2	9,9.

Die berechnete Zuſammenſetzung drückt ziemlich nahe das aus, was gefunden wurde. In der erſten Sorte iſt eine Unſicherheit von H^2: ich habe 52 berechnet. Es iſt nicht angegeben, ob N in einer oder in zwei Sorten beſtimmt worden iſt; vielleicht ſind 8,04 und 9,54 nicht richtig geſetzt.

Dieſe zwei Körper haben nur ſehr wenig mit einander gemein; ſind ſie Gemenge zweier Alkaloïde, ſo können ſie ſein:

C	20 + 22	18 + 18
H	26 „ 26	22 „ 22
N	2 „ 2	2 „ 2
O	3 „ 2	1 „ 2

oder was man ſich auch denken will, aber in keinem Falle Chinin, denn ſo ſchlecht wird man einen ſolchen wichtigen Körper, dem man den Werth beilegt, das Chinin zu erſetzen, nicht analyſirt haben, daß man anſtatt N = 8,6 in der einen Sorte 8,04, in der andern 9,54 % fände und bei der Verbrennung ein Fehler in C von 0,6 % machte.

Es iſt wahr: das Mittel aus 8,04 und 9,54 iſt 8,79, was ſich 8,6% N ſehr nähert; allein in wichtigen Unterſuchungen nimmt man nie Mittelwerth aus derartigen Verſuchen an.

Die Analyſe eines Platinaſalzes einer unreinen Subſtanz, beſtehend aus einem vielfältigen Gemenge, hat gleichfalls bei einem ſo wichtigen Stoffe keinen Werth, wenn ſchon die Reſultate vollkommen mit einer gedachten Formel übereinſtimmen; denn die Analyſe der Subſtanz ſelbſt hat große Unterſchiede

Digitized by Google

gezeigt und das Platinasalz wird nicht als Arzneimittel angewandt. Stimmte aber auch alles überein, was die Analysen liefern können: ich wiederhole es, der Heilkunst bringt es keinen Nutzen; es kann hier nicht als Beweis dienen. Gummi, Zucker und Amylum haben auch dieselbe Zusammensetzung; in arzneilicher Beziehung hält man sie nicht für gleich.

Die Erfahrung des Dr. Natarp (Annal. ebendas. p. 354), daß Chinoïdin, oder dieses braune Gemeng Fieber vertriebe, wird durch diejenige Anderer bestätigt; aber auch Pfeffer, römische Kamillen und Salicin vertreiben einige Fieber.

Es ist nicht nöthig Stoffe aufzufinden, womit man Fieber vertreiben kann, wir besitzen deren genug; sondern es ist hier nur die Rede von einem Surrogat für Chinin, und kein Arzt, der es gut mit seinen Kranken meint, der weiß zu schätzen, wie die Pharmacie darnach strebt, die Reinheit der Arzneimittel zu vergrößern, gute Bereitungsweisen für dieselben auszudenken, auf mögliche Verfälschung hinzuweisen; kein Arzt, der zu würdigen weiß, wie man darnach getrachtet, Kennzeichen der Aechtheit und Reinheit des Chinins aufzufinden; kein Arzt, der von dem Pharmaceut weiße schwefelsaure Magnesia oder weißes schwefelsaures Natron verlangt, wird in wichtigen Fällen anstatt Chinin eine unbekannte braune Substanz verordnen.

Man muß deßhalb mit der Anwendung des sogenannten Chinoïdins so lange warten — wäre es auch viel heilkräftiger als Chinin, was ich unentschieden lasse — bis man dessen Aechtheit und Reinheit prüfen kann. Arme und Reiche machen hier nur allein bei groben Egoisten einen Unterschied.

Ich schließe daher mit der Warnung gegen das, was in den Annalen über sogenanntes amorphes Chinin mitgetheilt ist, als wäre man im Stande, die patentirte Substanz anstatt Chinin zu gebrauchen. Gewinnsucht darf keinen Mord begehen;

Digitized by Google

die Wissenschaft darf nicht dazu mißbraucht werden, dem unreinsten Eigennutz, den man sich vorstellen kann, in die Hände zu wirken, wenn dabei Menschenleben auf das Spiel gesetzt werden. Die Chemie muß die Arzneikunde nicht betrügen.

Patente mögen das Volk verblenden; dem Mann der Wissenschaft sind sie werthlos; er sucht reine Wahrheit, nicht schmutziges Geld. Oder sucht er das Letztere, so trifft ihn Verachtung.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhalt.

	Seite
Nachträgliche Bemerkung zu dem Aufsatze in der ersten Lieferung: Ein Wort über Protein	177
Ueber Protein.	
Einleitung	179
Entschwefelung des Fibrins	185
Beschwefelung des Fibrins	187
Entschwefelung des Eiweißes	189
Beschwefelung des Eiweißes	194
Entphosphoren des Eiweißes und Fibrins	199
Zusammensetzung des Proteins aus Eiweiß	200
Zusammensetzung des Eiweißes	205
Beschreibung der Veränderung, die Eiweiß durch Kali und Chlor erleidet	210
Einwirkung der schwefeligen Säure auf Eiweiß	216
Schnelle Bereitungsweise von Protein mit $S^2 O^2$	218
In Alkohol auflösliche, mit dem Protein gefällte Substanz	219
Flüssigkeit, aus der Protein niedergeschlagen worden, bei Behandlung des Eiweißes mit warmer Kalilauge	220
Salze des Proteins und der Proteinverbindung	221
Schwefelsaures Protein und schwefelsaures Eiweiß	224
Salzsaures Eiweiß und salzsaures Protein	228
Gerbsaures Eiweiß und gerbsaures Protein	230
Einwirkung des Chlors auf Eiweiß	232
Chlorit des Eiweißes	234
Proteinchlorit	237
Dry-protein	251
Käsestoff	256
Krystallinse	258
Dry-protein aus Fibrin	259
Tri-ory-protein	261
Horngewebe	265
Abschluß	272
Ueber Behenöl (von Dr. A. Völcker)	273
Ueber amorphes Chinin	280

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Untersuchungen

über

Protein, Behenöl und amorphes Chinin

von

G. J. Mulder,
Professor an der Universität zu Utrecht.

Unter des Verfassers Mitwirkung übersetzt

von

Dr. A. Völcker.

Frankfurt a. M.
Verlag der S. Schmerber'schen Buchhandlung.
(Nachfolger Heinrich Keller.)
1847.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

89119128817

b89119128817a

Digitized by Google